N° 17 15 DÉCEMBRE 1937

Revue générale des Sciences pures et appliquées

FONDATEUR : L. OLIVIER (1890-1910).
DIRECTEURS : J.-P. LANGLOIS (1910-1923), L. MANGIN (1924-1937).

DIRECTEUR :
R. ANTHONY, Professeur au Muséum national d'Histoire Naturelle.

Adresser tout ce qui concerne la rédaction à M. le Docteur Gaston DOIN, 8, place de l'Odéon, Paris.

CHRONIQUE ET CORRESPONDANCE

Psychologie et Biologie.

Depuis quelques années les psychologues fouillent avec passion l'œuvre le Maine de Biran. Plusieurs thèses en Sorbonne nous apprennent que la génération qui monte s'intéresse particulièrement aux préoccupations biraniennes. L'illustre philosophe fut un précurseur de la psycho-physiologie et c'est vraisemblablement pour cette raison que tant de jeunes chercheurs se tournent avec enthousiasme vers lui.

Maine de Biran, dans son journal intime, nous a laissé une auto-observation qui confrontée à son œuvre l'éclaire.

« Chaque homme, écrit-il, devrait être attentif à ces différentes périodes de la vie; il devrait se comparer à lui-même en différents temps, tenir registre de ses sentiments particuliers, de sa manière d'être, en observer les changements à de courts intervalles, et tâcher de suivre les variations dans l'état physique qui correspondent à ces irrégularités dans l'état moral. S'examinant ensuite, dans les périodes plus éloignées, il comparerait ses principes, sa manière générale de voir dans un temps déterminé, avec les idées qu'il avait dans un autre. Si on avait ainsi divers mémoires faits par des observateurs d'eux-mêmes, quelle lumière rejaillirait sur la science de l'homme! » Je crois que la pensée de Maine de Biran est exacte. Mais son journal intime est seul de son espèce. D'ailleurs les notations ne sont pas assez précises pour étayer solidement une psycho-physiologie scientifique. En tout cas tel qu'il est le journal de Biran explique clairement ses théories philosophiques et la découverte sur laquelle il revient avec complaisance dans ses ouvrages successifs. Les esprits les plus originaux ont tous une idée centrale autour de laquelle gravite leur œuvre. Aussi est-il intéressant en confrontant journal intime secret et publications livrées au public, de comprendre l'expérience vécue d'un tel homme que Maine de Biran.

Ayant lu et médité Condillac et Bonnet, notre idéologue voulut trouver l'activité primitive du moi ailleurs que dans la sensation. Familier, dans la maison de Mme Helvetius, de Cabanis et de Destud du Tracy, il était porté à admettre des rapports étroits du physique et du moral. La vie vécue dépeinte dans le journal intime nous laisse voir un psychasthénique. Celui-ci comme ses semblables se replie sur lui-même; son activité ne se déclenche qu'à la suite d'un effort perçu par la conscience. Des phases de dépressions fréquentes ont singulièrement amplifié ce sentiment de l'Effort qui est devenu la pièce centrale de l'œuvre philosophique de Biran.

On s'attendrait plutôt à découvrir l'activité primitive du moi dans un jaillissement de manifestation vitale plutôt que dans un achoppement du mécanisme biologique. L'attention de Biran, une fois fixée sur l'effort ne s'en détacha plus. D'un esprit très subtil, le philosophe sut tirer de cet leit motif, dans la « Décomposition de la pensée » des vues originales qui consistent toutes à opposer l'impression passive des sensations aux manifestations actives de l'effort. Il distingue dans la physiologie des sensations les impressions passives et le surplus se rattachant nettement à l'activité volontaire. Le toucher reste passif tant que le sujet ne s'impose pas à la résistance de

l'objet. C'est certainement un point de contact vivant entre le moi et l'ambiance. Mais est-ce le nœud essentiel que cherchait Maine de Biran?

M. Jean Nogué (L'Activité primitive du moi. Editeur Alcan, 1936), en opposant le monde de la représentation au monde de l'existence, montre que Biran a laissé échapper la notion essentielle, celle du besoin. Ce qui serait absurdité dans le monde de la représentation : la présence du vide... se trouve être le fait essentiel de l'existence. L'Etre éprouve l'aspiration à une nourriture. On comprend ainsi mieux que dans l'exposé de Biran l'élan psycho-neuro-moteur qui fera sortir le moi de son isolement impossible à maintenir. La recherche de l'aliment sans aucune forme déterminée, en créant un but donne une signification plus vivante que dans l'exposé de Biran ou mouvement de l'animal qui ne trouve pas sur place comme la plante la source chimique capable d'assurer la persistance de la vie. Bien plus, Jean Nogué, en poussant plus loin l'analyse reconnaît dans l'opposition de l'immobilité de l'appui et de la poussée de l'élan, un tout dynamique spécifiant encore plus exactement l'activité primitive du moi.

Le Journal intime de Maine de Biran bien qu'il puisse être considéré comme la première amorce d'une rythmologie telle que nous sommes quelques-uns à la concevoir aujourd'hui, nous offre aussi un exemple des plans successifs où la vie peut évoluer : plan végétatif, plan de l'effort (nous dirions plan de l'élan ou de la dynamogénie) enfin le plan religieux. Il faut lire au jour le jour ces notes intimes pour comprendre comment Biran est poussé du réalisme à l'idéalisme. Aucun autre journal n'offre une pareille richesse même celui d'Amiel moins platement rédigé. Depuis que le désir a été mis au premier plan d'une certaine médecine par Freud, les journaux intimes ont perdu leur principal intérêt celui de la sincérité : tous les névrosés écrivent des notes pour démontrer la réalité d'une psychologie qui devient fausse à force de vouloir tout démontrer.

***

A défaut d'autobiographies bien conduites, la psychologie biologique trouvera une richesse incomparable dans l'étude des mœurs. L'Editeur Payot dont il convient d'admirer l'activité remarquable par temps de crise, nous offre une mine inépuisable. Chacun peut trouver, suivant ses goûts, un délicieux aliment intellectuel. A mon point de vue, le livre le plus remarquable de l'année, me semble être « **Mœurs et coutumes des indiens sauvages de l'Amérique du Sud** » par le **marquis de Wavrin.** Les Ethnographes reprocheront à l'auteur de ne pas faire un tableau complet des mœurs de chaque tribu. J'admire au contraire l'auteur d'avoir groupé, en biologiste les réactions de sujets tous si étroitement liés à la nature. En plaçant l'axe du livre sur le comportement, au lieu d'entasser des renseignements sur chaque peuplade, le psycho-physiologiste pourra puiser des exemples sur les cycles de dynamogénie d'hommes restés relativement simples.

Les chapitres sur la chasse et sur la pêche sont si captivants qu'on les voudrait plus développés encore. Voilà pris sur le vif, dans des cas concrets, les prodiges du développement psycho-neuro-moteurs d'hommes dont les efforts sont tendus vers la quête alimentaire.

La force, la rapidité, l'habileté des mouvements se sont développés par le jaillissement de la vie individuelle au contact de la nature.

***

Autobiographie, type Maine de Biran ou d'un type facilement perfectionnable, études de mœurs vécues par l'auteur : voilà les plus précieuses documentations pour créer une psychologie biologique. A l'heure actuelle nous avons besoin de nous replonger dans l'observation de faits concrets pour sortir du verbalisme qui s'étend en tache d'huile cachant de plus en plus la réalité vécue.

Sur des faits observés on pourra ensuite tenter de nouvelles synthèses. Mais les documents dont je parle sont si rares, qu'il faut bien en attendant consulter les ouvrages des théoriciens et des professeurs dont quelques-uns sont ingénieux trop ingénieux même. L'un de ceux qui a récemment arrêté mon attention est le livre **de Richard Thurnwald** sur **l'Economie primitive (Payot, 1937).** La découverte des techniques change l'axe du comportement humain. L'intérêt à satisfaire remplace le besoin immédiat de plus en plus assuré par l'entre-aide sociale et par la direction des conduites imposée par de grands chefs. Le rythme de l'adaptation est intéressant à suivre : « l'homme a besoin de s'adapter mentalement et socialement aux progrès techniques qu'il a élaborés ». Au temps primitif, il y eut des crises d'adaptation à la découverte de chaque nouveau moyen de se nourrir et plus tard avec l'apparition des métiers (poterie, tissage, métallurgie)[1].

***

L'Esprit de certaines bibliothèques me paraît particulièrement favorable à l'étude de la psychologie

1. Il convient de citer le beau livre, si bien illustré, de **Georges Montandon : La civilisation Aïnou** où l'on remarquera l'enchevêtrement des apports techniques. Il faut rappeler aussi le **Manuel d'Antrhropologie culturelle** de **Robert Lowie** paru en 1936 chez **Payot.**

2. Je laisse de côté cette année les exposés de recherches expérimentales. Les psychologues cherchent à imiter les physiologistes. Chez *Hermann* dans « *Actualités scientifiques et industrielles* » on trouvera : **L'Orientation professionnelle** par **Lévy — Le problème des aptitudes à l'âge scolaire et les inadaptés scolaires** par **André Ombrédane** ; chez **Alcan,** dans la **Nouvelle encyclopédie philosophique** on pourra consulter avec profit : **L'intelligence et la pensée de l'enfant** par **Jean Bourjade.**

Enfin à la librairie orientaliste **Paul Geuthner** il convient de demander tous les travaux de **Marcel Jousse** qui sont de premier plan. Le dernier en date est **Mimisme humain et style manuel.** Il faudrait consacrer une chronique entière à l'œuvre de Marcel Jousse l'un des pionniers de la psychologie biologique.

biologique[2]. De ce nombre la « **Géographie humaine** » magistralement dirigée par **P. Deffontaines** à la **librairie Gallimard.** Les meilleurs livres sont ceux où l'on sent la présence de l'auteur au milieu des hommes qu'il décrit. Chaque livre mériterait un long commentaire. Je ne peux en dégager ici qu'une seule remarque : la Science est en train de transformer le globe terrestre pour le bonheur ou pour le malheur des hommes.

Des indigènes ayant atteint un développement important de leur système neuro-musculaire en vue de la chasse et de cueillette, les australiens ont été complètement anéantis par la force brutale des occidentaux (**Géographie et colonisation** par **Georges Hardy**).

Les esquimaux si industrieux et si actifs avec leurs techniques primitives sont éliminés peu à peu par des chasseurs et des pêcheurs sans scrupules qui par l'appât du gain s'emparent de toutes les subsistances et de toutes les fourrures.

(La civilisation du Renne par Leroi-Gourhan. La vie des Esquimaux par Jean Welzl).

Inversement la science maniée par les français, ce grand peuple civilisateur, arrive à apaiser sur un même sol les frottements entre deux comportements opposés. En Afrique, nos éminents administrateurs parviennent peu à peu à calmer les conflits des nomades et des agriculteurs. La politique de l'eau a été conduite avec habileté et énergie. Le forage des puits pour fixer les hommes! Quel plus bel exemple que la ville de Toggourt qui grâce aux puits artésiens a élevé de 1854 à nos jours sa population de 6.000 à 30.000 habitants et le nombre de ses palmiers de 300.000 à 1.000.000! (**La Méditerranée** par **Charles Parain**).

Que peut-on conclure de faits aussi disparates sinon que la pauvre humanité est constamment entraînée par des oscillations qui l'obligent à s'adapter à des circonstances nouvelles. Rien n'est stable en ce monde. A chaque période de l'histoire, l'homme est obligé de satisfaire ses besoins suivant les règles du jour ou de disparaître. Des rythmes particuliers se déroulent sans trouver une harmonie parfaite : les triomphes techniques n'entraînent pas toujours le perfectionnement moral!

Dr René PORAK.

Les Médailles de la Recherche scientifique.

Pour récompenser la « recherche désintéressée », un décret du 17 octobre 1937 a créé des « médailles de la recherche scientifique », comportant des primes en argent qui s'échelonnent de 250.000 à 12.250 francs, auxquelles viennent s'ajouter des « allocations d'honneur ».

Ce décret a soulevé de nombreuses protestations.

Le Muséum d'Histoire naturelle, les Facultés des Sciences de Clermont, Strasbourg, Caen, Rennes, Bordeaux, Besançon, Dijon, à l'unanimité ou à de fortes majorités, ont demandé que le décret ne soit pas mis en application. Le Syndicat de l'Enseignement supérieur a adopté la même attitude. Une lettre de protestation contre le décret, signée de 167 professeurs et chercheurs, a été remise au Ministre de l'Education nationale; parmi les signataires figurent 130 professeurs de l'Enseignement supérieur (Collège de France, Muséum, Ecole des Hautes études, Sorbonne, Facultés des Sciences).

Voici quelques-uns des principaux arguments qu'on a fait valoir contre le décret :

1° Un élémentaire sentiment de dignité interdit au savant l'acceptation d'honneurs tarifés;

2° Déjà l'Université connaît des coalitions d'intérêts; elle redoute qu'elles ne s'amplifient;

3° Les Beaux-Arts et les Belles-Lettres ont grandement souffert d'institutions analogues à celle que l'on veut créer pour la science;

4° Au moment où la Science a des besoins criants, en personnel et en matériel, où nos principaux périodiques scientifiques sont virtuellement en faillite, il importe de réserver tout l'argent disponible aux nécessités urgentes de la recherche;

5° La création des médailles de la recherche, avec leurs primes et allocations, ne peut qu'aboutir à renforcer les situations acquises, et à imposer un conformisme incompatible avec l'esprit même de la Science.

Le Syndicat de l'Enseignement supérieur signale, d'autre part, le parallélisme entre cette mesure et la création récente de pseudo-prix Nobel par le gouvernement allemand.

J. DELSARTE,
Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy.

et André WEIL,
Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Strasbourg.

REVUE DE BACTÉRIOLOGIE

IMMUNO-CHIMIE

La Bactériologie fut l'œuvre d'un chimiste et bénéficia, dès ses débuts, des disciplines de la Chimie. Le grand principe bactériologique qui consiste à isoler un microbe en culture pure avant d'étudier ses caractères n'est-il pas l'équivalent de celui qui commande d'obtenir un produit chimique à l'état de pureté avant de chercher ses réactions ?

Est-il besoin de rappeler le rôle en Bactériologie de la composition chimique des milieux de culture, de la détermination du *p*H de ces milieux ; en Sérologie, l'action de certains facteurs physico-chimiques sur les toxines et les sérums, action dont l'importance théorique et pratique a été bien établie par les deux belles découvertes de G. Ramon : le titrage des toxines par la floculation et la transformation, sous l'influence du formol et de la chaleur des toxines en « anatoxines » d'un haut pouvoir vaccinant ?

Dans ces dernières années, d'importantes recherches sur la nature des antigènes ont conduit à une union plus étroite encore de la Sérologie et de la Chimie. Une science nouvelle est née : *l'Immuno-Chimie*. Elle se propose l'étude chimique des antigènes, des anticorps et surtout l'étude des réactions sérologiques qui se produisent *in vivo* et *in vitro* lorsque l'on injecte à des animaux des substances chimiquement définies.

***

ANTIGÈNES, HÉTÉRO-ANTIGÈNES, MÉLANGES d'ANTIGÈNES SPÉCIFIQUES et de SUBSTANCES NON SPÉCIFIQUES

Hétéro-Antigènes. — L'étude approfondie des réactions antigène-anticorps a conduit à des découvertes qui ont, en Biologie, une portée générale. C'est ainsi que Forssman a signalé un fait remarquable : quelques substances possédant elles-même la fonction antigénique sont susceptibles de donner des réactions d'immunité, non seulement avec leurs anticorps homologues, mais avec des anticorps hétérologues dont l'élaboration a été provoquée par l'injection, à un animal, d'extraits de tissus provenant d'espèces animales ou végétales.

Les anticorps hétérogènes ont été appelés anticorps Forssman (F.) ou *anticorps hétérophiles* par opposition aux anticorps homologues ou *isophiles* dont l'action se limite aux substances employées à leur production.

Ces études sur les antigènes et les anticorps hétérophiles ont un grand intérêt théorique et pratique : L'existence des deux antigènes *isophile* et *hétérophile* peut expliquer certains cas d'intoxication sérique. Elle permet de penser qu'il serait préférable d'utiliser comme antigène dans les réactions de fixation du complément et de précipitation, un extrait alcoolique préparé à partir d'un tissu dépourvu d'antigène hétérophile. Certains sangs normaux contiennent des antigènes hétérophiles.

D'autre part, on pense actuellement que les propriétés immunisantes ou thérapeutiques des sérums utilisés en clinique dépendent peut-être du fait que les animaux producteurs de sérum possèdent ou non l'antigène hétérophile.

Mélanges d'antigènes. — G. Ramon a montré, en 1923, l'intérêt des mélanges d'antigène spécifique et de substances non spécifiques[1].

Cette découverte a déjà d'importants résultats à son actif : la préparation rapide et la production de sérums antitoxiques de valeur très élevée : la réalisation de la prophylaxie du tétanos chez les animaux domestiques ; l'immunisation expérimentale à l'aide de Bacilles diphtériques vivants, de toxines non modifiées enrobées dans la lanoline ou dans l'huile cholestérolée ; — la vaccination charbonneuse à l'aide d'une seule injection du premier vaccin de Pasteur, incorporé dans les corps gras ou additionné d'autres excipients — ; enfin les vaccinations associées chez l'homme et chez les animaux, qui ont marqué un grand progrès en Immunologie et qui sont partout appliquées avec le plus grand succès.

***

HAPTÈNES.

Les expériences de Forssman avaient été faites avec des émulsions ou des extraits *aqueux* d'organes. Lorsque l'on s'avisa de faire des extraits alcooliques d'organes contenant l'antigène F., on s'aperçut que, contrairement à ce qui se passe avec les extraits aqueux, ces extraits *lipidiques* —

1. G. Ramon, *Ann. de l'Inst. Pasteur*, 1931, n° 4, p. 339-357. *Bulletin Soc. Cent. Méd. Vét.*, t. CI, p. 227 et p. 348 *Revue d'Immunologie*, 1936, t. II p. 415.

tout en donnant *in vitro* des réactions d'immunité : précipitation, floculation, fixation du complément — ne provoquent pas, quand on les injecte à un animal, la formation d'anticorps.

Ce fait resta sans explication valable jusqu'au jour où Landsteiner, en 1921, Landsteiner et Simms, en 1923, firent connaître leur théorie des *antigènes incomplets.*

Une longue série de recherches montra que l'antigène F. a une structure complexe. La partie soluble dans l'alcool ne représente qu'une partie de l'antigène. Cette fraction d'antigène, qui est soluble dans l'alcool et qui donne des réactions immunologiques *in vitro*, tout en ne développant pas d'anticorps *in vivo* est appelée *Haptène* ou *Halbantigen* (Landsteiner), ou *antigène résiduel* (Zinsser).

L'haptène peut être transformé en un *antigène total* ou « antigène complet » (Vollantigen) qui a toutes les propriétés immunisantes.

Diverses variétés d'haptènes.

Nous allons étudier quelques types d'haptènes et nous distinguerons les haptènes des tissus et les haptènes des bactéries.

HAPTENES DES TISSUS

Haptènes lipidiques de divers organes. — M. E. Césari, dans un intéressant article paru dans les *Annales de l'Institut Pasteur*, en 1929, a étudié la fonction antigénique des lipides du cœur de porc, de la rate de cheval, du foie de bœuf et du bacille tuberculeux.

M. Césari a précisé les propriétés floculantes des anti-sérums, obtenus en partant de complexes formés par la conjugaison de lipides de diverses origines et d'albumine des sérums de différentes espèces animales vis-à-vis des suspensions colloïdales des lipides correspondants.

Haptènes des globules rouges. — D'après des travaux récents — et en particulier ceux de Landsteiner et de Witebsky — l'extrait alcoolique de globules rouges serait de nature lipidique et constituerait un haptène.

Mais l'extraction par l'alcool ne permet pas d'obtenir l'agglutinogène (haptène) à l'état pur ; il reste avec lui une certaine quantité de protéides et de glucides. Pour pousser plus loin la purification, nous avons avec N. Kossovitch et sur les conseils de M. le Prof. Macheboeuf, obtenu des lipides débarrassés des autres substances par l'action successive de divers solvants (alcool, éther, acétone). Nous avons ensuite pratiqué un certain nombre de recherches physiques et biochimiques sur l'extrait (haptène) ainsi purifié : action de la température et des rayons ultra-violet ; tension superficielle ; adsorption par des substances adsorbantes non spécifiques (kaolin, charbon, hydroxyde d'aluminium) ; propriétés biochimiques.

Nous avons ainsi montré que cet extrait globulaire contient de l'agglutinogène (groupes sanguins) ; qu'il est probablement de nature lipidique et qu'il se trouve contenu dans la fraction phosphatidique des stroma. Les expériences d'adsorption par des corps adsorbants non spécifiques nous ont permis d'établir qu'il existe une différence entre les agglutinogènes A et B. On peut supposer que la lécithine existant dans les globules rouges des différents groupes est mélangée, en proportions variables, à d'autres lipides et à des matières protéiques.

Action d'un mélange d'haptènes et de sérum syphilitique sur le sérum des animaux d'expérience. — Avec nos collaborateurs N. Kossovitch et S. Ishii, nous avons pu établir que l'injection au lapin d'un complexe : [extrait alcoolique + sérum humain syphilitique] provoque l'apparition, dans le sérum de cet animal, non seulement de précipitines anti-sérum humain, mais — et c'est la première fois que ce fait était établi — de précipitines *spécifiques.* Ce que l'on peut résumer dans le tableau suivant :

Haptène (Extrait lipidique de Bordet Ruelens) + sérum syphilitique	injecté au Lapin	anticorps	précipitine anti-sérum humain. *précipitine spécique anti-sérum syphilitique.*

La précipitine spécifique anti-sérum syphilitique n'apparaît que dans un certain nombre de cas. Nous l'avons obtenue dans 30 % de nos expériences (20 lapins inoculés).

Nous avons répété les mêmes recherches en remplaçant dans le complexe [haptène + sérum syphilitique] l'extrait de cœur de bœuf par un extrait alcoolique de globules rouges ou de stroma globulaire d'un sang syphilitique. Nous avons obtenu un résultat positif, mais le pouvoir précipitant spécifique est ici beaucoup moins marqué.

Enfin nous avons, avec N. Kossovitch, poursuivi plusieurs recherches sur les haptènes et l'inhibition du pouvoir hémolytique de certains sérums.

HAPTENES DES BACTERIES

L'opinion soutenue autrefois par Maurice Nicolle qu'une bactérie constitue une véritable *mosaïque d'antigènes* s'est trouvée confirmée par les recherches tant chimiques que biologiques qui ont été poursuivies durant ces dernières années.

Il est aujourd'hui établi que les bactéries sont constituées essentiellement par un mélange, en proportions variables, de matières albuminoïdes (protéides), de corps gras (lipides) et de substances glucidiques (polyholosides).

Ces deux dernières substances ne possèdent, par elles-mêmes, que des fonctions antigéniques incomplètes, mais elles sont susceptibles de constituer un antigène complet par leur union avec la molécule protéidique à laquelle, d'après des travaux récents, elle conférerait la spécificité antigénique.

Nous avons proposé de distinguer des haptènes des lipides que nous appellerons *Lipido-Haptènes* et des haptènes des polyholosides ou *Holosido-Haptènes*. Nous n'ignorons pas tout ce que cette classification peut avoir d'artificiel puisque les deux substances peuvent coexister chez une même bactérie, mais nous voulons indiquer qu'il s'agit de la prédominance de l'une ou de l'autre de ces substances.

LIPIDO-HAPTENES

Machebœuf et ses collaborateurs Georgette Lévy, A. Bonnefoi, Marguerite Faure, ont étudié ceux du Bacille tuberculeux.

Ils ont montré que, parmi toutes les fractions lipidiques extraites des bacilles par une technique qu'ils ont mise au point, seules, les substances solubles dans l'alcool froid et insolubles dans l'acétone, possèdent la propriété de fixer l'alexine en présence du sérum de tuberculeux. Un seul groupe de substances est donc actif, et les autres groupes de lipides, convenablement purifiés sont tous inactifs.

Ces auteurs ont poussé très avant l'isolement de la fraction lipidique du bacille tuberculeux qui possède la propriété de fixer l'alexine en présence de sérums d'animaux ou d'hommes tuberculeux.

Machebœuf et ses collaborateurs ont montré que l'activité haptène de fixation des extraits de Bacille de Koch est bien due à des lipides et non à des impuretés fixées aux lipides. Ces lipides actifs sont voisins des phosphatides; ils ne sont ni des lécithines ni des céphalines, mais des lipides phosphorés non azotés et ne contenant pas de glycérine. Les phosphatides vrais du Bacille de Koch sont, par contre, complètement inactifs comme fixateurs d'alexine en présence de sérums tuberculeux.

HOLOSIDO-HAPTENES

Les analyses chimiques des antigènes bactériens, publiées en 1917, par Rufus Cole et ses collaborateurs, par Dochez et Avery furent le point de départ de très importantes recherches poursuivies par de nombreux auteurs et particulièrement par K. Landsteiner, Zinsser, Heidelberger.

R. Cole, Dochez, Avery, en 1917, trouvèrent dans les filtrats de cultures jeunes de pneumocoques, ainsi que dans les urines et le sang des malades atteints de pneumonie, des substances solubles spécifiques. Ces substances peuvent être précipitées par l'alcool, l'acétone et l'éther, mais elles sont susceptibles aussi de précipiter, à haute dilution, en présence du sérum antibactérien correspondant au germe dont elles sont extraites.

Zinsser et Parker, en 1923, isolèrent d'une série d'autres microbes : staphylocoque, bacille d'Eberth, bacille tuberculeux, etc... des antigènes qu'ils appelèrent « résiduels » ou « partiels ».

Zinsser fut l'un des premiers à considérer que la notion d' « haptène » dans le sens de la théorie de Landsteiner, peut être appliquée à ces substances.

Les beaux travaux de Heidelberger, Avery et de leurs collaborateurs sur les pneumocoques, firent ressortir le rôle capital que jouent certains polyholosides dans la constitution de l'antigène d'un certain nombre de bactéries.

C'est également en 1923 que Heidelberger et Avery publièrent les premières recherches qui établissaient la nature glucidique de la « substance spécifique » qu'ils isolèrent d'abord des pneumocoques du type II et l'année suivante des pneumocoques des types I et III.

En même temps R. Lancefield publiait de très intéressantes recherches sur les streptocoques. Cet auteur a pu isoler du streptocoque hémolytique trois substances qui réagissent avec l'antisérum obtenu par inoculation de streptocoques.

M. Sandor qui a effectué, dans le laboratoire de Machebœuf, des travaux sur les haptènes polyholosides des bacilles tuberculeux, a constaté qu'il est toujours possible de séparer, par des processus de fractionnement physico-chimiques plus ou moins complexes, les substances qui constituent le support de l'activité sérologique ou de l'activité allergique de la grande masse des polypholosides, lipides ou protéides banaux.

Propriétés immuno-biologiques des holosido-haptènes. — Dans les bactéries, les polyholosides ne constituent qu'une fraction de l'antigène mais cette fraction est spécifique pour le type du microbe en cause. Par exemple, il y a une substance glucidique spécifique pour chaque type de pneumocoque I, II, III, IV d'où l'expression de *substance spécifique* du pneumocoque type I ou *type I spécifique* de pneumocoque).

Mais les bactéries contiennent aussi divers protéides qui peuvent s'unir aux polyholosides. L'ensemble, qui constitue un antigène complet et qui existe dans tous les types d'un même microbe, est dit *groupe spécifique*. Par exemple l'antigène complet (polyholoside + protéide) existe dans les

4 types de pneumocoques et caractérise le groupe pneumocoque.

Il existe donc des antigènes *groupe-spécifique* caractérisés par un ensemble de caractères communs aux diverses bactéries et des haptènes (holosido-haptènes) *type-spécifique* particuliers à chaque type d'une même espèce bactérienne.

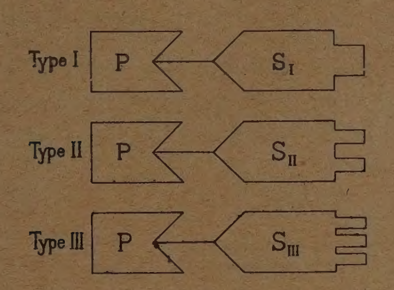


Fig. 1. — Cette figure schématise le fait que chaque type de pneumocoque est constiué à là fois par un protide commun à tous les types et par un polyholoside qui est spécifique de chaque type.
Les types I, II, III sont les types de pneumocoques; P est le protide; SI, SII, SIII sont des polyholosides type spécifique (d'après Landsteiner).

Transformation des holosido-haptènes en antigènes complets. — Nous avons vu que l'on peut transformer les lipido-haptènes en antigènes complets. Peut-on transformer de même les holosido-haptènes ? Nombre d'auteurs y sont parvenus.

Union de l'holosido-haptène avec des matières protéidiques. — Avery, Gœbel et Tillet ont couplé le composé glucidique avec des séro-albumines ou des séro-globulines et ont injecté à l'animal ce mélange qui constitue bien un antigène complet, puisqu'il détermine l'apparition d'anticorps faciles à mettre en évidence et *strictement spécifiques.*

Avery et Gœbel ont réussi à coupler des substances glucidiques avec des protéides et à montrer que la spécificité du complexe obtenu est liée à la configuration moléculaire du sucre.

Ils ont préparé, par les procédés usuels de la synthèse organique, le p-amino-phénol-glucoside et le p-amino-phénol-galactoside ; ils les ont diazotés et les ont complétés en azote avec des globulines sériques ou des albumines vraies.

Ils ont obtenu des glucido-azoprotéides qui ont perdu la spécificité des protéides originels, pour acquérir une spécificité nouvelle, liée à la nature du sucre : glucose ou galactose. En comparant les deux formules développées du glucose et du galactose, on voit qu'elles ne diffèrent que par la position dans l'espace des atomes ou groupements portés par un seul atome de carbone, le troisième ; et cela suffit à rendre sérologiquement absolument différents les azoprotéides correspondants à ces deux glucides :

```
               H   H  OH  H
               |   |   |   |
CH²(OH)—C—C—C—C—CH(OH)
             |   |   |   |
             |  OH  H  OH |
             |_____O______|
```

d-Glucopyranose

```
               H  OH  OH  H
               |   |   |   |
CH²(OH)—C—C—C—C—CH(OH)
             |   |   |   |
             |   H  H  OH |
             |_____O______|
```

d-Galactopyranose

Heidelberger et Gœbel ont constaté que l'un des produits intermédiaires du dédoublement du polyholoside des capsules du type III du pneumocoque — substance qui est très facilement isolable à l'état pur — résulte de la polymérisation de l'acide aldobionique (composé de glucose et d'acide glycuronique). Ce produit intermédiaire qui est identique à la gomme arabique ou gomme d'acacia, a pour formule brute : $C^{11}H^{19}O^{10}$; il a une structure dans laquelle, seule, la position de la liaison entre le glucose et l'acide glycuronique n'est pas bien connue (d'après Heidelberger et Gœbel, et d'après Landsteiner) :

```
        H  H  OH  H  H        H  H  H  OH  H
        |  |  |   |  |        |  |  |  |   |     /OH
HOOC—C—C—C—C—C—O—C—C—C—C—C—C
      |  |  |   |  |        |  |  |  |   |  |   \H
      |  OH  H  OH |        H  |  OH  H  OH |
      |______O_____|           |______O_____|
```

Gœbel et Avery sont parvenus à obtenir par synthèse le polyholoside spécifique des capsules du type III de pneumocoque et à le coupler avec de la séro-globuline de cheval.

Le polyholoside a un groupe COOH libre et trois groupes OH. Si on remplace un H dans l'un des trois OH par un groupe nitrobenzoïque, et si on réduit cette nitro-combinaison jusqu'à la combinaison aminée, on peut, par la diazotation, coupler cette substance avec un protéide. Le schéma de cette synthèse est le suivant (d'après Gœbel et Avery) et le polyholoside a pour formule :

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH + BrCH^2\langle\bigcirc\rangle NO^2 \xrightarrow{NaOH} -\overset{|}{\underset{|}{C}}-OCH^2\langle\bigcirc\rangle NO^2$$

Polyholoside capsulaire — Bromure de paranitrobenzyle — Ether p-nitrobenzylique du polyholoside

$$\xrightarrow{S^2O^4Na^2} -\overset{|}{\underset{|}{C}}-OCH^2\langle\bigcirc\rangle NH^2 \xrightarrow[HCl]{NO^2H} -\overset{|}{\underset{|}{C}}-OCH^2\langle\bigcirc\rangle N^2Cl + \text{Protéide}$$

Ether p-aminobenzylique du polyholoside — Chlorure de diazonium de l'éther benzylique du polyholoside

$$\xrightarrow{CO^3Na^2} [\text{Polyholoside}]-OCH^2-\langle\bigcirc\rangle-N=N-[\text{Protéide}]$$

Ce polyholoside réagit avec l'antisérum type III jusqu'à une dilution au 1/500.000e.

Le glucido-protéide obtenu en couplant le polyholoside avec la séro-globuline), injecté au lapin, donne un sérum capable de précipiter spécifiquement le polyholoside du pneumocoque type III, d'agglutiner spécifiquement le pneumocoque type III, et *in vivo* de protéger spécifiquement la Souris contre l'infection par le pneumocoque type III.

Union de l'holosido-haptène avec des acides gras. Complexe glucido-lipidique.

Les recherches de Boivin et ses collaborateurs, Lydia et Jan Mesrobeanu exposées dans une première note dès 1933 [2] ont conduit à une conception de la composition de l'antigène complet des bactéries différente de celle des auteurs américains.

Grâce à une technique nouvelle, Boivin et ses collaborateurs ont d'abord préparé à partir des microbes un antigène complet.

Les solutions d'antigène complet peuvent être utilisées directement soit pour des réactions sérologiques soit pour des essais de toxicité sur l'animal ou encore dans le but de déclancher l'apparition d'anticorps (et peut-être aussi pour pratiquer des cutiréactions chez l'homme).

Pour isoler la partie polyholosidique à partir de l'antigène complet, il convient : de détruire la combinaison glucido-lipidique par chauffage en milieu *faiblement* acide (acide acétique dilué). Il apparaît alors un précipité blanc constitué essentiellement par la matière lipidique renfermée dans l'antigène complet et dont on se débarrasse par filtration. Le filtrat représente une solution d'haptène dont on peut se servir, après neutralisation, pour des épreuves sérologiques et biologiques, et à partir de laquelle on peut isoler le polyholoside à l'état solide, par précipitation alcoolique ou acétonique et centrifugation.

La séparation du polyholoside et de l'acide gras de l'antigène complet, fait disparaître la toxicité.

Grâce à cette technique, Boivin et ses collaborateurs ont pu extraire l'antigène complet de nombreuses bactéries : *Salmonella* (Bacille typhique, para-A, B et C; bacille d'Aertrycke, bacille de Gärtner, etc...) *B. coli, Proteus*, Vibrion cholérique, *B. prodigiosus*, etc...

Récemment M. Boivin et Mme Mesrobeanu ont publié d'importantes recherches sur l'endotoxine des Bacilles pyocyaniques, sur les toxines des Bacilles dysentériques et plus particulièrement sur les principes toxiques du Bacille de Shiga et du Bacille de Flexner [3].

Ils ont montré que le Bacille de Shiga donne naissance à deux toxines principales absolument distinctes :

1° Une endotoxine glucido-lipidique thermostable et entérotrope; 2° une exotoxine protéique, thermolabile et neurotrope.

Quant au B. de Flexner sa forme R ne produit ni endotoxine ni exotoxine tandis que la forme correspondante du B. de Shiga produit de l'exotoxine. La forme S du Bacille de Flexner ne produit que de l'endotoxine entérotrope pendant que la forme correspondante du B. de Shiga donne naissance à

2. *C. R. Soc. Biologie*, T. CXIV, p. 307 et 409.

3. *C. R. Soc. de Biologie*, 1937, T. CXXIV, p. 439 et 442, p. 1078 et 1092; T. CXXV, p. 273.

la fois à l'endotoxine entérotrope et à de l'exotoxine neurotrope.

Ces recherches ne se sont pas limitées aux microbes et récemment G. Ramon, Bocage, Boivin, Mercier, Richou et Gernez ont fait connaître les propriétés préventives, immunisantes et thérapeutiques d'une anatoxine staphylococcique purifiée par l'acide trichloracétique [4].

HAPTENES CHIMIQUES

Dans une récente publication intitulée « La spécificité des réactions sérologiques », Landsteiner a exposé ses remarquables travaux qui ont établi à celui des substances chimiques introduites dans la molécule protéidique.

Landsteiner a établi que la spécificité des réactions sérologiques est étroitement liée aux différentes positions que, dans la série cyclique, le radical occupe dans l'espace (ortho, méta, ou para) par rapport au noyau benzoïque de l'antigène [5]. Voici, en effet, un tableau (Landsteiner) montrant les réactions sérologiques, en présence de leurs immun-sérums correspondants, de divers antigènes préparés artificiellement par introduction dans la molécule protéidique d'une substance chimiquement définie :

Antigènes	Immunsérum d'un animal inoculé avec de l'acide m-aminobenzène sulfonique + protéide		
	Ortho NH^2 (R en ortho)	Méta NH^2 (R en méta)	Para NH^2 (R en para)
Acide aminobenzène sulfonique	+ ±	+ + ±	±
Acide aminobenzène arsénique	0	+	0
Acide aminobenzoïque	0	±	0

la possibilité de créer des antigènes en combinant des protéides avec des substances chimiquement définies (haptènes chimiques).

Il est facile de saisir l'importance de ces travaux. Les antigènes naturels sont constitués par l'union, par exemple, de protides et d'haptènes dont la composition est mal connue. Le fait que l'on peut obtenir des antigènes par conjugaison artificielle de substances chimiquement définies et que ces antigènes sont spécifiques vient étayer

Les mêmes constatations ont été faites aussi bien pour les dérivés de la chaîne latérale que pour les composés stéréo-isomériques. Par inoculation de ces composés à l'animal on obtient deux immun-sérums qui réagissent spécifiquement avec les deux antigènes isomères. Landsteiner a montré par exemple que l'on obtient deux sérums spécifiques en inoculant à des animaux respectivement les acides d— et l— para-aminobenzoylphenylaminacétique dont voici les formules :

$$NH^2-C_6H_4-CO-NH-\underset{COOH}{\overset{H}{C}}-C_6H_5 \quad \text{et} \quad NH^2-C_6H_4-CO-NH-\underset{H}{\overset{COOH}{C}}-C_6H_5$$

la conception des haptènes et apporter une base solide à la conception de la spécificité des réactions sérologiques.

Les travaux de Landsteiner et de ses collaborateurs (Prasek, Lampl) ont prouvé que des substances chimiquement définies, mélangées à différents protéides et injectées au lapin, provoquent l'apparition non seulement d'un anticorps pour le complexe mais aussi d'un nombre d'anticorps égal

Le cas de l'acide tartrique et de ses isomères est particulièrement intéressant.

Landsteiner et van der Scheer ayant, par diazotation de l'acide para-amino-tartrique correspondant, couplé les différents isomères de l'acide tartrique à des protéides les ont transformés en antigènes. Les séro-réactions font ressortir une différence nette de spécificité entre les isomères.

4. *C. R. Soc. de Biologie*, 1937, T. CXXIV, p. 88-93.

5. Voir le livre récent de K. LANDSTEINER : The Specificity of Serological Reactions, 1 vol. Baillière, Tindall, Edit., London, 1936.

L'immun-sérum obtenu avec l'un des acides tartriques donne une réaction positive seulement pour l'antigène homologue, et négative pour les autres isomères, comme l'indique le tableau ci-dessous (d'après Landsteiner) :

	ANTIGÈNE DE					
	l-acide tartrique		*d*-acide tartrique		*m*-acide tartrique	
Immunsérum	COOH HOCH HCOH COOH		COOH HCOH HOCH COOH		COOH HCOH HCOH COOH	
	Antigène 0,05 p. 100	Antigène 0,01 p. 100	Antigène 0,05 p. 100	Antigène 0,01 p. 100	Antigène 0,05 p. 100	Antigène 0,01 p. 100
l-acide tartrique	+++	++±	±	⊘	+	+
d-acide tartrique.....	⊘	⊘	+++	++±	+	±
m-acide tartrique	±	±	⊘	⊘	+++	+++

On sait que la découverte capitale que fit Pasteur, en 1847, de la dissymétrie moléculaire le conduisit à la démonstration du fait que certaines réactions chimiques sont liées à l'activité vitale d'êtres microscopiques. Au cours des nombreuses expériences que Pasteur fit avec le paratartrate de sodium et d'ammoniac, un fait avait spécialement retenu son attention : l'action sur le sel d'une moisissure, le *Penicillium glaucum*. Le paratartrate de sodium et d'ammoniac ne possède aucun pouvoir rotatoire parce que (comme Pasteur l'avait montré) il est constitué, à parties égales, de tartrate déviant à droite et de tartrate déviant à gauche ; or, si on ensemence une solution de ce sel avec la moisissure, la solution primitivement inactive dévie à gauche, l'acide tartrique droit ayant disparu sous l'action du *Penicillium*.

Et voici que les travaux publiés récemment par Landsteiner et dont nous venons de parler, viennent établir qu'aux différences chimiques des isomères de l'acide tartrique correspond une différence dans les propriétés antigéniques de ce corps dont l'inoculation à l'animal détermine l'apparition d'anticorps spécifiques.

N'est-il pas intéressant et suggestif de penser que, près de cent ans après les travaux de Pasteur, les faits qu'il a découverts ont conduit à en constater d'autres qui complètent heureusement sa découverte et à montrer, une fois de plus, l'important appui que la Chimie peut apporter aux recherches bactériologiques ?

Suivant la voie tracée par Landsteiner et ses collaborateurs et continuant nos recherches sur les haptènes, nous avons avec N. Kossovitch et Mlle Y. Armand, entrepris des expériences sur la spécificité des anticorps par rapport à des substances chimiquement définies qui sont de même composition et qui ne diffèrent entre elles que la position de leurs molécules dans l'espace (stéréo-isomères). Nous avons utilisé pour ces expériences les trois stéréo-isomères l, d et dl de l'histidine et de la leucine.

Nous avons utilisé comme antigène un mélange d'haptène (histidine diazotée) et de protide (sérum de cheval ou de lapin).

Trois lots de 6 lapins ont été inoculés avec les antigènes dont nous venons d'indiquer la préparation et qui correspondaient respectivement aux différents isomères l, d, dl de l'histidine.

Des réactions d'immunité ont été pratiquées *in vitro* avec le sérum des animaux ainsi immunisés : réactions de précipitation, d'inhibition de la précipitation et de fixation du complément.

Nous avons utilisé pour ces réactions le même antigène que celui qui avait servi pour l'immunisation. Mais comme protide nous avons employé le sérum de porc. Nous ne pouvions, en effet, sous peine d'avoir des réactions dues à l'action d'un antisérum, employer, pour l'étude *in vitro* des réactions d'immunité, le sérum (sérum de cheval ou de lapin) qui avait servi pour l'immunisation des animaux. En outre, l'emploi pour la préparation de l'antigène devant servir aux réactions,

d'un sérum différent de celui qui avait été utilisé pour la préparation de l'antigène d'immunisation devait, dans notre esprit, permettre de s'assurer que les réactions d'immunité ne dépendent pas du sérum injecté, mais bien du produit chimique en cause.

Sur les 18 sérums des lapins inoculés, 12 ont donné des résultats positifs avec les diverses réactions d'immunité : ils précipitaient spécifiquement en présence de leur antigène; par exemple, l'immun-sérum l précipitait fortement avec l'antigène l, pas du tout avec l'antigène d et peu avec l'antigène dl.

Si on pratique la réaction d'inhibition de la précipitation (réaction de Landsteiner et Halbane) on constate qu'avec les immuns l, d et dl la réaction de précipitation est inhibée par un excès de l'isomère d'histidine homologue et ne l'est pas par l'isomère hétérologue : la précipitation de l'antigène l est inhibée par un excès d'histidine l et ne l'est pas par l'histidine d.

La réaction de fixation du complément, pratiquée avec le même antigène que celui utilisé pour la précipitation, s'est montrée positive dans le cas où l'antisérum correspondait à l'isomère utilisé pour l'immunisation — et dans ce cas seulement.

Ces résultats montrent que l'injection à l'animal d'antigènes préparés avec des substances différant seulement par la position de leurs atomes dans l'espace (stéréo-isomères) provoque la formation d'anticorps décelables *in vitro* et rigoureusement spécifiques.

Le fait que les sérums des animaux immunisés donnent des séro-réactions positives en présence d'un antigène qui contient, — en outre de la substance chimiquement définie — un protide (sérum de porc) autre que celui utilisé pour l'immunisation (sérum de cheval ou de lapin) tend à prouver que la spécificité des anticorps que nous avons obtenus (spécificité stéréo-chimique) est due à la substance chimique avec laquelle le protide a été couplé et non à ce protide.

***

Riche, dès maintenant, de faits bien établis [6], l'Immuno-chimie est une science d'avenir qui a déjà, et qui mérite d'avoir plus encore, ses laboratoires et ses chercheurs dont le labeur s'annonce comme devant être particulièrement fécond.

R. Dujarric de la Rivière,
docteur ès sciences
chef de service à l'Institut Pasteur.

6. Voir R. DUJARRIC DE LA RIVIÈRE et N. KOSSOVITCH ; Antigènes, hétéro-antigènes et haptènes, 1 vol. J. B. Baillière, Edit. 1937.

SUR L'EXISTENCE DU RADICAL OH A L'ÉTAT LIBRE PARMI LES PRODUITS DE DÉCOMPOSITION DE LA VAPEUR D'EAU

I

On sait depuis longtemps déjà que les spectres émis par les flammes de l'hydrogène et des hydrocarbures contiennent une série de bandes dont la la présence n'a été signalée ni dans le spectre d'absorption de l'eau liquide, ni dans celui de la vapeur d'eau aux températures peu élevées. Ces bandes que l'on a désignées sous le nom de bandes de la vapeur d'eau sont limitées du côté de l'ultra-violet; les têtes des principales sont situées l'une à 3064 Å, l'autre à 2811 Å. Elles ont été étudiées par Huggins [1], Liveing et Dewar [2], Meyerheim [3], Watson [4], Tanaka [5] et Jack [6]. Fowler [7] a constaté leur présence dans le spectre solaire.

Grobe et Holtz [8] ayant montré que la présence simultanée d'hydrogène et d'oxygène était nécessaire à l'apparition de ces bandes, on a attribué initialement ce spectre à la vapeur d'eau. Cependant des doutes furent bientôt émis, la structure simple de ce spectre faisant présumer que son émetteur était une molécule biatomique. Watson montra d'autre part que le moment d'inertie calculé à partir des données spectrales ne correspondait pas à celui de la molécule de OH^2. On a alors pensé à l'ion CH : Mecke [9] ayant démontré que cette hypothèse ne pouvait être retenue du fait de la structure en doublet du spectre, structure qui exige que la molécule ait un nombre impair d'électrons, il ne restait qu'une hypothèse : celle de l'existence du groupe neutre OH.

Hulten et Zumstein [10] qui voient apparaître les bandes de OH au cours de l'étude du spectre d'absorption d'hydrures métalliques, obtenus par action de l'hydrogène sur les métaux portés à haute température, supposent que l'eau entraînée par l'hydrogène donne lieu à la réaction

$$Cu + OH^2 = CuH + OH$$

Bonhoeffer [11], qui admet que les bandes de la vapeur d'eau ont pour émetteur OH, ne croit pas que l'apparition de ce radical soit explicable par le mé-

canisme supposé par Hulthen et Zumstein ; il entrevoit la possibilité d'une dissociation de la vapeur d'eau suivant l'équilibre :

$$(1) \qquad 2OH_2 \rightleftarrows H_2 + 2OH.$$

Les essais qualitatifs effectués par lui montrent que les bandes OH apparaissent effectivement lorsqu'on porte la vapeur d'eau au-dessus de 1.200°. Ils sont donc favorables à une hypothèse que des considérations énergétiques (Bonhoeffer et Haber [12]) rendent vraisemblables.

Les déterminations quantitatives de Bonhoeffer et Reichardt [13] et [13 bis], que nous exposerons plus loin, confirment à la fois l'existence de OH comme émetteur des bandes de la vapeur d'eau et la dissociation de la vapeur d'eau en hydrogène et en hydroxyle ; elles permettent d'autres part, de comparer cette dissociation avec « l'ancienne » démontrée par Grove [14] et par Sainte Claire Deville [15] et étudiée au point de vue thermodynamique par Nernst et ses collaborateurs [16].

Contrairement à cette ancienne dissociation, celle de Bonhoeffer n'a pu être démontrée chimiquement, l'existence de OH ne reposant jusqu'ici que sur des considérations spectrales et sa durée de vie étant très faible ; aussi, il nous semble utile d'indiquer les différents faits expérimentaux qui corroborent l'hypothèse de la dissociation de l'eau en hydrogène et en hydroxyle ; c'est pourquoi, après avoir exposé les essais relatifs à la dissociation thermique réversible, nous résumerons rapidement les recherches qui démontrent que, sous l'action d'un apport d'énergie cinétique, électrique ou lumineuse, tout se passe également comme si l'eau était décomposée (d'une façon irréversible car OH n'est pas stable à la température ordinaire, voir plus loin), en hydrogène et en hydroxyle.

II

Dissociation thermique.

De l'ensemble des deux équations :

$$1) \qquad 2OH_2 \rightleftarrows H_2 + 2OH - Q_1$$

$$2) \qquad 2OH_2 \rightleftarrows 2H_2 + O_2 - Q_2$$

on déduit facilement les deux équations suivantes :

$$3) \qquad 2OH_2 + O_2 \rightleftarrows 4OH - Q_3$$

$$4) \qquad H_2 + O_2 \rightleftarrows 2OH - Q_4.$$

Après avoir montré d'une part, que les bandes de la vapeur d'eau apparaissaient lorsqu'on portait la vapeur d'eau au-dessus de 1.200°, d'autre part, qu'à une température donnée la composition du mélange : eau, oxygène, fournissant une absorption maximum, était précisément celle : (deux volumes de vapeur d'eau et un volume d'oxygène) que laissait prévoir la loi d'action de masse appliquée à l'équilibre 3, Bonhoeffer et Reichardt ont étudié la variation de cette dissociation en fonction de la température, afin de la comparer avec celle que traduit l'équation 2.

Si l'on désigne par K_1, K_2, K_3, K_4, les constantes d'équilibre correspondant aux équations 1, 2, 3 et 4, c'est-à-dire :

$$K_1 = \frac{pH_2 . p^2OH}{p^2OH_2} \qquad K_2 = \frac{p^2H_2 . pO_2}{p^2OH_2} \qquad K_3 = \frac{p^4OH}{p^2OH_2 . pO^2}$$

$$K_4 = \frac{p^2OH}{pH_2 pO_2}$$

on voit facilement que l'on a

$$\frac{K_1^2}{K_2} = K_3 \qquad \text{et} \qquad \frac{K_1}{K_2} = K_4$$

Les travaux de Nernst fournissant les valeurs de K_2 en fonction de la température, les deux relations précédentes montrent que l'on aura K_1 à une température quelconque si l'on connaît pour cette température K_3 ou K_4.

Déterminations de Bonhoeffer et Reichardt [13]. — L'étude de l'équilibre 3 est beaucoup plus aisée que celle de 4 ; cette dernière exige en effet la connaissance des pressions partielles de O_2 et de H_2 dans les mélanges.

L'application de la loi de Nernst nécessite la connaissance des chaleurs spécifiques depuis le zéro absolu jusqu'à la température considérée. Ces chaleurs spécifiques, difficiles à déterminer directement, sont calculables à partir des données spectrales pour les molécules biatomiques. Or, à l'opposé de 3, l'équation 4 ne renferme précisément que des molécules biatomiques.

Ces deux remarques expliquent l'ordre des déterminations adoptées par Bonhoeffer et Reichardt :

1° Etude quantitative par voie spectroscopique de la réaction 3 afin de déterminer l'effet thermique de cette réaction.

2° Détermination de l'effet thermique de 4 connaissant les effets thermiques de 3 et de 2.

3° Application de la formule de Nernst à la réaction 4, afin de connaître K_4 à toute température.

4° Détermination de K_1 d'après la relation

$$\frac{K_1}{K_2} = K_4.$$

En résumé connaissant K_2 (travaux de Nernst) on détermine Q_3 (d'après K_3) puis Q_4 et K_4 et enfin K_1.

a) *Détermination de Q_3.*

Dans un intervalle de température assez limité,

on peut admettre que l'effet thermique de la réaction 3 est indépendant de la température.

L'intégration de l'équation isochore

$$\frac{d \mathrm{Log}_e K}{dT} = -\frac{JQ}{RT^2}$$

conduit à

$$Q_3 = \frac{4.571\ T.T'\ \log.\frac{K_3}{K'_3}}{T' - T}$$

K_3 et K'_3 étant les constantes d'équilibre à T et et T'.

Le but des essais de Bonhoeffer et Reichardt est donc de déterminer la valeur du rapport $\frac{K_3}{K'_3}$; étant donné la définition de K_3 :

$$K_3 = \frac{p^4 OH}{p^2 OH_2 . pO^2}$$

on peut admettre, si la dissociation est relativement faible, que $K_3 / K'_3 = p^4\ OH / p'^4\ OH$, c'est-à-dire égal au rapport des pressions partielles à T et à T'. Tout revient donc à déterminer la valeur de ce rapport.

Les essais de Bonhoeffer et Reichardt consistent à porter à une température donnée, un mélange vapeur d'eau-oxygène, d'une composition donnée (oxygène saturé d'eau à une température *t*) et à enregistrer photographiquement, les bandes d'absorption de OH.

Nous avons déjà signalé qu'à une température donnée, ces bandes ont une intensité maximum, pour le mélange optimum (2 vol. d'eau, 1 vol. d'O^2), la concentration en OH étant alors maximum, ainsi que le laissait prévoir la loi d'action de masse. Etant donné qu'on ne peut pas appliquer la loi de Beer à l'examen des spectres de bandes non résolus, on ne peut pas déduire du rapport des intensités des spectres, le rapport des pressions partielles.

On peut dire seulement que des noircissements photographiques égaux, obtenus avec des temps de pose égaux, correspondent à des pressions partielles de OH égales.

Etant donné ces faits, Bonhoeffer et Reichardt ont établi à une température donnée (1.590°) une échelle de noircissements en photographiant les spectres donnés à cette température par un mélange optimum et par des mélanges plus riches en oxygène. On calcule les rapports :

$$\frac{\text{pOH dans le mélange optimum}}{\text{pOH dans un des autres mélanges}} \Big\} \text{ par la loi d'action de masse ;}$$

$$\frac{\text{pOH mél. opt}}{\text{pOH mél. } A_1} = a_1 \quad \frac{\text{pOH mél. opt}}{\text{pOH mél. } A_2} = a_2 - \text{etc.}$$

On recherche alors une température T' inférieure à T, telle que l'absorption optimum à cette température fournisse un noircissement égal à celui produit par l'un des mélanges plus riches en oxygène que le mélange optimum à la température T, A_3 par exemple. Dans ces conditions on peut écrire :

$$\text{pOH mél. optimum à } T' = \text{pOH mél. } A_3 \text{ à } T$$

d'où

$$\frac{\text{pOH mél, opt } T}{\text{pOH mél. } A_3 \text{ à } T} = \frac{\text{pOH mél. opt à } T}{\text{pOH mél. opt } T'} = a_3 = \frac{K_3}{K'_3}.$$

A la suite de nombreuses déterminations effectuées à des températures comprises entre 1.200° et 1.600° Bonhoeffer et Reichardt ont trouvé ainsi :

$$\boxed{Q_3 = \mathbf{146\ calories.}}$$

D'après la loi de Kirchhoff, on a, pour les températures comprises entre 1.200 et 1.600°,

$$Wt = W_0 + 4 \text{ cal.}$$

L'effet thermique de la réaction 3 au zéro absolu est donc de 142 CAL.

b) *Détermination de l'effet thermique Q_4.* — Des deux équations suivantes :

$$2)\quad 2OH_2 \rightleftarrows 2H_2 + O_2 - 114 \text{ cal.}$$

$$3)\quad 2OH_2 + O_2 \rightleftarrows 4OH - 142 \text{ cal.}$$

on déduit :

$$1)\quad 2OH_2 \rightleftarrows H_2 + 2OH - 128 \text{ cal.}$$

et $$4)\quad H_2 + O_2 \rightleftarrows 2OH - 14 \text{ cal.}$$

c'est-à-dire :

$$\boxed{Q_4 = \mathbf{14\ calories.}}$$

c) *Variation de K_4 avec la température.* — Si l'on désigne par *n* le nombre de molécules de chaque espèce chimique intervenant dans la réaction et par C_p la chaleur spécifique à la pression constante de l'espèce chimique considérée, l'équation thermodynamique d'équilibre s'écrit :

$$\log K_1 = -\frac{Q_0}{4.571\ T} + \frac{\Sigma Cpo}{1.986} \log. T$$

$$+ \frac{1}{4.571} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \sum Cp_T\, dT + \sum ni$$

dans laquelle *i* représente la constante chimique *.

Nous indiquons dans les colonnes I et II du tableau I les valeurs de log K_2 empruntées vraisemblablement aux collaborateurs de Nernst (Bonhoeffer et Reichardt n'en indiquent pas l'origine) et celles de log K_1 déduites de :

$$\log K_1 = \log K_4 + \log K_2.$$

* Bonhoeffer et Reichardt ont calculé les constantes chimiques *i* par la méthode de Sackur Tétrode (17) à partir des données de Mulliken (18).

D'après Bonhoeffer et Reichardt les valeurs de K_4 qui permettent de calculer K_1 peuvent être plus ou moins entachées d'erreur pour les raisons suivantes :

1° L'interprétation quantique des données spectrales utilisées pour la détermination des constantes chimiques, n'est pas établie d'une façon absolue.

2° L'effet thermique de 4 n'est connu qu'approximativement.

Il résulte de ces essais que la nouvelle dissociation, moins importante que l'ancienne aux basses températures, l'emporte sur celle-ci aux températures élevées.

Villars [19] et Gordon [20] ont constaté que les valeurs de log K_1 présentées par Bonhoeffer et Reichardt étaient erronées du fait d'une interprétation incorrecte du spectre de OH, quant au nombre des niveaux rotationnels.

Villars a calculé les valeurs exactes de log K_1, correspondant à la valeur $Q_4 = 14$ cal. adoptée par Bonhoeffer et Reichardt.

Nous indiquons ces valeurs dans la colonne III du tableau I.

Villars trouve [21] $Q_4 = -15$ alors que Bonhoeffer et Reichardt avaient déduit de leurs déterminations $Q_4 = +14$.

Par des calculs analogues à ceux de Bonhoeffer et Reichardt, Villars a obtenu pour log K_1 les valeurs reportées dans la colonne IV du tableau I.

Si l'on compare ces valeurs à celles fournies par les autres chercheurs, on constate qu'elles leur sont très inférieures. Elles sont entachées d'une erreur par défaut due au fait que Villars a pris pour base de ses calculs une énergie de dissociation de OH $Q_5 = +138$ bien supérieure en valeur absolue à la valeur probable (voir tableau II).

Remarquons d'ailleurs que Villars aurait dû obtenir des valeurs de — log K_1 encore plus faibles, s'il avait adopté pour Q_6, la valeur admise actuellement par la plupart des auteurs $Q_6 = 216 \mp 1$; nous avons indiqué qu'il avait pris $Q_6 = 238{,}8$ [20].

Gordon a calculé pour quelques températures la valeur de R log K_1 à partir de l'expression :

$$a) \quad R \log . K_1 = -\Delta(F^\circ - E^\circ_0)/T - \Delta E^\circ_0/T$$

en admettant pour ΔE° la valeur de Bonhoeffer et Reichardt, $\Delta E^\circ_0 = 128 = Q_1$ et en calculant pour OH, $-(F^\circ - E^\circ_0)/T$ à partir des constantes de Weizel [21].

TABLEAU I

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
T en °K	Bonhoeffer		Villars		Lewis et Elbe		Justi et Luder		α
	— log K_2	— log K_1	— log K_1	— log K_1	— log K_2	— log K_1	— log K_2	— log K_1	
300					79.54	86 60			
400					58.52	63.4			
1.000	20.1	21.1	21.8	15.5	20.10	21.06			$1.1\ 10^{-5}$
1.200					15.10	15.80			$1.3\ 10^{-4}$
1.300	14.01	14.3	15.2	10.34			14.04		$3.2\ 10^{-4}$
1.400					13.68	12.94	12.62		$7.1\ 10^{-4}$
1.500	11.42	11.4	12.24	8.05			11.37	11.80	$1.5\ 10^{-3}$
1.600					10.40	10.40	10.27	10.5	$2.8\ 10^{-3}$
1.700	9.28	9.0	9.95	6.26			9.32	9.40	$5.0\ 10^{-3}$
1.800					8.54	8.38	8.46	8.5	$8.3\ 10^{-3}$
1.900	7.6	7.2	8.21	4.90			7.72	7.65	$1.4\ 10^{-2}$
2.000					7.04	6.80	7.00	6.94	$2.0\ 10^{-2}$
2.100							6.4	6.2	$3.0\ 10^{-2}$
2.155	6.08	5.5	6.42	3.50					
2.200	5				5.82	5.58	5.8	5.6	$4.4\ 10^{-2}$
2.400	4				4.82	4.38	4.8	4.56	$8.4\ 10^{-2}$
2.500	4.31	3.5	4.50	2.08			4.37	4.04	$1.1\ 10^{-1}$
2.600					4.00	3.48	3.94	3.6	$1.5\ 10^{-1}$
2.800					3.26	2 68	3.2	2.8	$2.5\ 10^{-1}$
3.000					2.62	1.98	2.56	2.1	$3.8\ 10^{-1}$

En se basant, d'une part, sur la chaleur de dissociation de OH, calculée à partir du spectre de cette molécule, par la méthode de Mecke :

$$5) \quad H + O = OH - Q_5 \qquad Q_5 = -138$$

d'autre part sur les effets thermiques suivants :

$$2_v) \quad 2OH_2 = 2H_2 + O_2 - Q_2 \qquad Q_2 = 114$$

$$6_v) \quad OH_2 = H + H + O - Q_6 \qquad Q_6 = 238.$$

Justi et Lüder [23], ont déterminé — log K_2 et — log K_1 (colonnes VII et VIII du tableau I), pour un plus grand nombre de températures, en interpolant les résultats de Gordon. Ils ont de plus calculé α (colonne IX) coefficient de dissociation

vraie de l'eau, c'est-à-dire tenant compte des deux dissociations. A haute température, il y aurait d'ailleurs lieu de faire intervenir les dissociations de l'hydrogène et de l'oxygène en atomes.

B. Lewis et G. von Elbe [24], ont également déduit $-\log K_1$ et $-\log K_2$ de la formule (*a*), nécessitant la connaissance des énergies libres. Ils ont utilisé, en ce qui concerne ces dernières constantes les résultats obtenus par Gordon d'une part, Johnston et Dawson [25] d'autre part. Ils ont adopté pour Q_1 la valeur de 126 cal. [Lewis et von Elbe [26]], et pour Q_2 la valeur 114,2 [Rossini [27]].

Leurs résultats sont reportés dans les colonnes V et VI du tableau I.

Ces divers calculs modifient légèrement les résultats obtenus par Bonhoeffer et Reichardt mais ne changent pas la conclusion d'ensemble qui résultait de leur travail, à savoir : *moins importante que l'ancienne dissociation aux températures inférieures à 1.500° la nouvelle dissociation, l'emporte sur l'ancienne au-dessus de cette température.*

III

Décomposition de l'eau en hydrogène et en hydroxyle.

Les essais de décomposition, que nous allons résumer brièvement, confirment l'hypothèse de la dissociation de l'eau en hydrogène et en hydroxyle et permettent de contrôler les valeurs trouvées pour l'énergie de dissociation.

A. *Décomposition par vapeur de mercure excitée.*

Senftleben et Rehren [28] ont constaté qu'il se formait une faible quantité d'hydrogène lorsqu'on irradiait un mélange de vapeur d'eau et de vapeur de mercure par la lumière de la lampe à mercure : ils ont supposé que la décomposition de l'eau qui donnait naissance à cette hydrogène résultait des chocs bimoléculaires entre les molécules d'eau et les atomes de mercure excités par la raie de résonance $\lambda = 2.537$ A.

Etant donné l'énergie disponible : 4,9 électrons volts (énergie correspondant à $= 2.537$ Å, l'énergie rayonnée par la lampe pour $\lambda = 1.849$ Å étant négligeable), seule la décomposition de l'eau suivant l'équation

$$Hg' + OH_2 = H + OH + Hg$$

peut être envisagée.

Cette hypothèse a été confirmée par Wood [29] qui a effectivement constaté, dans des conditions expérimentales comparables, l'émission des bandes de OH.

Wood et Gaviola [30] qui ont étudié avec soin le phénomène ne pensent pas qu'il soit aussi simple. Etant donné que la proportion des chocs efficaces est très faible : 1/10.000, ils estiment que l'énergie transportée par l'atome de mercure excité est insuffisante pour provoquer la décomposition de l'eau et que le complément d'énergie nécessaire est fourni par l'énergie cinétique des molécules.

En admettant $H + H + O = OH_2 + 10{,}4$ é-v (239,5 cal *) et en supposant que les deux atomes d'hydrogène sont liés à l'oxygène par des énergies égales, Gaviola et Wood estiment que la limite supérieure de l'énergie de décomposition de l'eau, suivant l'équation

$$OH_2 = H + OH$$

est de 5,2 é-v (119,8 cal).

En accord avec l'hypothèse de Gaviola et Wood, Riechemeier, Senftleben et Pastorff [31] ont constaté que la décomposition de l'eau, sous l'action de la vapeur de mercure excitée, augmentait d'importance avec la température.

La comparaison de la courbe expérimentale de rendement des chocs (rendement évalué d'après la pression partielle de l'hydrogène dans les gaz après irradiation) en fonction de la température, avec diverses courbes théoriques exprimant la variation du nombre des chocs s'effectuant avec une énergie efficace minimum donnée, en fonction de la température, permet à ces auteurs d'évaluer à $0{,}21 \pm 0{,}04$ é-v, l'énergie cinétique qui vient compléter l'énergie transportée par les atomes de mercure.

L'énergie nécessaire à la décomposition serait donc de $5{,}11 \mp 0{,}04$ é-v soit $117{,}7 \mp 0{,}9$ cal.

B. — *Décomposition par décharge électrique ou par effluve.* — C'est Watson [4] qui, le premier, a constaté que la décharge électrique à travers la vapeur d'eau donnait lieu à une émission intense des bandes de OH et des raies de l'hydrogène atomique. En 1929, Cousins [32] a observé, lors de l'électrolyse de diverses solutions (SO^4H^2, PO^4H^3, et OHNa) à l'aide d'une cathode plongeant dans l'électrolyte et d'une anode non immergée dans celui-ci, l'apparition de OH et d'hydrogène atomique à la limite de séparation du liquide anodique et de l'atmosphère gazeuse.

Sous l'action de l'effluve la vapeur d'eau subit une décomposition analogue [33]. Enfin la décharge dans l'eau liquide donnerait également naissance au radical neutre OH [34-35].

La décomposition de l'eau par décharge ou par effluve a donné lieu à de nombreux travaux. Certains auteurs ont utilisé ce mode de production de OH pour étudier les propriétés chimiques de ce

* La valeur admise actuellement par la plupart des auteurs est 216 + 1.

radical [36] à [39], d'autres chercheurs ont voulu connaître, soit le mécanisme de la décharge, soit la durée de vie de OH, soit enfin le processus par lequel il disparaissait.

Mécanisme de la décharge. — Les observations de Watson [4] et de Bonhoeffer et Pearson [40] laissent supposer que les OH produits par la décharge sont excités et par conséquent susceptibles d'émettre, sans subir de choc électronique nouveau, tandis que l'hydrogène atomique formé n'est pas excité.

$$OH_2 = OH' + H \qquad OH' = OH + h\nu.$$

Ce mécanisme, qui d'après Welley [41] serait en accord avec les observations faites par Smyth et Mueller [42] au cours de leur étude sur la décharge, exigerait 9 é-v : 5 pour la décomposition et 4 pour l'excitation de OH.

Durée de vie de OH. — Instables à la température ordinaire, les molécules de OH semblent toutefois avoir une durée de vie plus longue que celle qu'on leur a attribué initialement.

En se basant sur l'impossibilité d'observer le spectre d'absorption de OH dans le tube de décharge, Bonhoeffer et Pearson [40] avaient estimé cette durée de vie à 1/1.000^e^ de seconde. Les échecs essuyés par ces auteurs et par différents chercheurs qui ont tenté de déceler spectrographiquement OH par absorption [38 bis], soit au cours d'essais de décharge : Urey et Lavin [36], Dixon et Steiner [43], soit par décomposition par vapeur de mercure excitée : Frankenburger et Klinghardt [44], soit enfin au cours de réactions donnant vraisemblablement naissance à OH : Harteck [45], Geib et Harteck [46] semblent attribuables au manque de sensibilité * des spectrographes utilisés [48]. Avec un appareil d'une sensibilité adéquate Frost et Oldenberg [49] ont pu, en effet, observer ce spectre d'absorption ; ils ont constaté que l'émission de OH disparaissait en même temps que la décharge, tandis que l'absorption persistait 1/8e de seconde après la fin de celle-ci. L'ensemble de ces faits conduit à écarter l'hypothèse de la formation de nouveaux OH, après cessation de la décharge, par combinaison d'hydrogène et d'oxygène atomiques et permet de conclure à une durée de vie de OH de l'ordre de 1/8e de seconde.

Les récents travaux de Kondratjew et de Ziskin [50 bis] confirment ces résultats.

Il convient de remarquer qu'une telle durée de vie est mieux en accord que celle proposée par Bonhoeffer et Pearson avec certains faits expérimentaux. Les luminescences retardées observées par Bonhoeffer [51] et par Lavin et Steward [37], d'une part, la décomposition par la vapeur de mercure excitée [30], d'autre part, militent en effet en faveur d'une durée de vie supérieure à 1/1.000^e^ de seconde.

Processus de recombinaison de OH. — Que deviennent les OH formés au cours de la décharge ? On ne saurait répondre avec certitude à cette question.

Deux théories basées l'une et l'autre sur des constatations expérimentales s'opposaient jusqu'ici :

Celle de Bonhoeffer et Pearson [40-52], qu'exprime le schéma suivant :

$$OH = OH' + H \qquad OH' = OH + h\nu$$
$$OH + OH = OH_2 + O \quad H + H + M = H_2 + M \quad O + O + M = O_2 + M$$

et que confirmaient les essais de Senftleben [28] et ceux de Bates [51].

Celle qui admet la formation de O_2H_2 :

$$OH + OH = O_2H_2$$

soutenue par Rodebush et Wahl, qui ont obtenu un rendement en O_2H_2 voisin de 50 % [55] et par bien d'autres auteurs qui ont également constaté la formation de ce composé ([32], [33], [37], [40], [43], [44], [56], [57]).

Les très récents travaux de cinétique chimique de Frost et Oldenberg d'une part [58] de Kondratjew et Ziskin [50 bis] d'autre part, s'accordent pourtant pour écarter la formation de O_2H_2 ([56], [57], [58]), leur concordance se limite d'ailleurs à cette négation : les derniers admettent en effet le processus bimoléculaire :

$$2OH = H_2 + O_2$$

tandis que Frost et Oldenberg concluent au mode de recombinaison :

$$H + OH + M = OH_2 + M$$

Signalons que l'eau lourde soumise à la décharge électrique [64] ou à l'effluve subit une décomposition analogue avec formation de OD [65].

C. — *Photolyse.* — Les premiers essais de décomposition de la vapeur d'eau par la lumière sont dus à Goodeve et Stein [66] ; ils furent négatifs.

Terenin et Neujmin [67], ont, par contre, constaté que la vapeur d'eau soumise à des radiations lumineuses de longueur d'onde supérieure à 1.300 Å subissait une décomposition avec production d'hydroxyle comme le prouve l'émission des bandes caractéristiques de ce radical (3.062 Å).

L'énergie nécessaire à la décomposition de l'eau et à l'excitation de OH correspond à une longueur d'onde efficace de 1.400 Å.

En dehors de ces essais, certains faits tendent à prouver indirectement la photolyse de l'eau.

* Stücken a observé incidemment ce spectre d'absorption, en faisant éclater l'étincelle sous l'eau. (47).

1° D'après Dhar et Atma Ram [68], la formaldéhyde, présente dans l'atmosphère [69], prendrait naissance par réduction de l'oxyde de carbone par l'hydrogène atomique, résultant de la dissociation de l'eau en hydroxyle et en hydrogène atomique. Cette décomposition s'effectuerait, sous l'action de la lumière solaire, à la surface des feuilles, grâce à la chlorophylle.

2° Audubert et Lebrun [70], qui ont étudié l'influence de la lumière sur les phénomènes photovoltaïques, estiment que ceux-ci doivent être attribués principalement à une photolyse de l'eau sous l'action du rayonnement, les produits de la photolyse déplaçant les équilibres d'oxydo-réduction dont les électrodes sont le siège.

Les expériences effectuées sur un grand nombre d'électrodes photosensibles montrent que l'on doit envisager non pas la décomposition en oxygène et en hydrogène, mais la décomposition suivant l'équation.

$$OH_2 + h\nu \rightleftharpoons H + OH.$$

3° Haber, Farkas et Wansbrough [71] pensent que la photolyse de l'eau avec formation d'hydroxyle est à la base d'un grand nombre de réactions s'effectuant en solution aqueuse.

IV

Après avoir rapproché de la dissociation thermique, divers modes de décomposition de l'eau s'effectuant suivant le même processus, il est intéressant de comparer les effets thermiques, que l'on peut déduire de ces différentes recherches, pour les réactions suivantes ;

1) $2OH_2 = 2OH + H_2 - Q_1$

6) $OH_2 = OH + H_2 - Q_6$

5) $OH \rightleftharpoons H + O - Q_5$.

Nous les avons rassemblés dans le tableau II.

V

Les divers modes de décomposition de l'eau, que nous avons examinés constituent les modes de formation principaux de OH *, et les travaux que nous avons résumés représentent la plus grande partie des recherches concernant ce radical ; pour compléter cet exposé nous citerons les mémoires relatifs aux données spectrales, aux propriétés physiques et chimiques de ce composé chimique non encore isolé, et certaines études qui tiennent précisément compte de son existence.

a) *Données spectrales. Propriétés physiques et chimiques.* — Les bandes de la vapeur d'eau étudiées déjà avant 1928, ont fait l'objet de nombreuses recherches depuis qu'il est établi qu'elles sont en réalité émises par OH ([83] à [91]).

Ces données sont particulièrement importantes puisqu'elles permettent de calculer certaines constantes physiques : chaleurs spécifiques [23-24-92], énergie de dissociation [73] à [75], énergie libre et entropie [25], électro-affinité [93] à [95].

L'hydroxyle est instable à la température ordinaire ; nous avons exposé précédemment les travaux relatifs à la détermination de sa durée de vie (p. 12).

Les propriétés chimiques ont été particulièrement étudiées par Urey et ses collaborateurs 36 à 39 sur les gaz résultant de l'action de la décharge à travers la vapeur d'eau. Ces gaz qui présentent les réactions de l'hydrogène atomique, ont de plus des propriétés spéciales : ils réduisent le chlorure ferreux et le chlorure de nickel, non réductibles par l'hydrogène atomique, d'après Bonhoef-

* OH se formerait également par décomposition de substances organiques sous l'action de l'éfluve (78), par réactions photochimiques (78-80) et dans certaines réactions chimiques (46-81-82).

Tableau II

Auteurs	Mode de détermination	Q_1	Q_6	$-Q_5$
Bonhoeffer et Reichardt (13)	Diss. thermique	**128**	115	102
Riechemeier, S. et P. (31)	Vapeur de mercure excitée	133.4	**117.7**	99.3
Lozier (72)	Décharge	133.6	117.8	**99.2**
Lewis et Elbe (24)	Explosion des mélanges $O_2 + H_2$	**126**	114	103
K. Wohl et Magat (73)	Explosion des mélanges $O_2 + H_2$	**124**	113	104
Mecke (74)	Calcul du travail nécessaire pour enlever 1 H à OH_2	128	**115**	102
Bates (75)	Convergence des bandes de OH méthode de Birge et Sponer *	100	101	**116**
Villars (21)	Méthode de Mecke	56	79	**138**
Henri (77)	Mécanique quantique	126	**114**	103

Nous avons indiqué en caractères gras la valeur à partir de laquelle les autres sont calculées.

* La méthode de Birge et Sponer (76) consiste à extrapoler les formules représentant les divers états énergétiques des molécules jusqu'à leur limite commune qui correspond à une énergie vibratoire telle que la molécule est dissociée.

fer; ils transforment l'éthylène en acétaldéhyde et l'indigo en leucodérivé; ils oxydent rapidement l'oxyde de carbone [96].

Urey et ses collaborateurs, attribuent cette activité à OH, bien qu'ils n'aient pu observer par absorption, les bandes de OH dans les gaz étudiés. Stoddart [57] qui a repris ces travaux pense que ces réactions seraient dues à O et H atomiques. C'est également l'opinion de Bonhoeffer et Pearson [40] qui estiment que OH a une vie trop courte pour pouvoir exister encore à 15 cm. du point de décharge. Les essais de Oldenberg [48] qui permettent d'attribuer une vie plus longue à OH militeraient au contraire en faveur des idées d'Urey.

b) *Conséquences de l'existence de OH.* — Nous avons indiqué que la dissociation de l'eau en hydrogène et en hydroxyle était, quantitativement, aussi importante que l'ancienne dissociation de Sainte Claire Deville; on conçoit donc qu'on ne saurait négliger cette nouvelle dissociation dans l'étude des équilibres de mélanges gazeux contenant de la vapeur d'eau; on doit également tenir compte de l'existence de OH dans le calcul de la chaleur spécifique de l'eau à haute température [97-98-99], ainsi que dans celui de la température des flammes [100].

Enfin signalons que l'existence de OH paraît déjà suffisamment établie pour que l'on fasse intervenir ce radical dans l'interprétation des réactions explosives explicables par la théorie des chaînes [12] [101 à 103].

Henri Guérin,
Docteur ès sciences.

VI. — BIBLIOGRAPHIE

1. — Huggins : *Proc. Royal Soc.*, 1880, 30, p. 576.
2. — Liveing et Dewar : *Proc. Royal Soc.*, 1880, 30, p. 494.
3. — Meyerheim : *Z. Wissens. Phot.*, 1904, 2, p. 131.
4. — Watson : *Astro. Phys. Journ.*, 1924, 60, p. 145.
5. — Tanaka : *Proc. Royal Soc.*, 1925, p. 592.
6. — Jack : *Proc. Royal Soc.*, 1927, 115, p. 373.
7. — Fowler : *Proc. Royal Soc.*, 1918, 94, p. 472.
8. — Grobe et Holz : *Ann. Phys.*, 1912, 39, p. 1.243.
9. — Mecke : *Zeit. f. Phys.*, 1924, 28, p. 274.
10. — Hulten et Zumstein : *Phys. Rev.*, 1924, 28, p. 13.
11. — Bonhoeffer : *Z. Phys. Chem. A.*, 1928, 131, p. 363.
12. — Bonhoeffer et Haber : *Z. Phys. Chem. A.*, 1926, 137, p. 263.
13. — Bonhoeffer et Reichardt : *Z. Phys. Chim. A.*, 1928, 139, p. 75.
13 *bis.* — Bonhoeffer : *Z. Électrochem.*, 1928, 34, p. 652.
14. — Grove : *Phil. Mag. J.*, 1847, n° 31, p. 20, 91, 96.
15. Sainte-Claire Deville : *C. R.*, 1857, 45, p. 857.
16. — Nernst : *Z. anorg. Chem*, 1905, 45, p. 130.
17. — Eucken : *Z. Phys. A.*, 1924, 29, p. 1.
18. — Mulliken : *Phys. Rev.*, 1927-29, p. 921.
19. — S. Villars : *Proc. of. Nat. Acad. of Sc. of Washington*, 1929, 15, p. 705.
20. — Gordon : *J. chem. Phys.*, 1933, 1, p. 311.
21. — S. Villars : *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, 51, p. 2.374.
22. — Weizel : *Bandenspecktren* (Leipzig), 1931, p. 327.
23. — Justi et Luder : *Forschung Ingen.* (Ausgabe der V.D.I.), 1931, A 2, p. 117; 1934, A., 5, p. 130; 1935, A, 6, p. 209.
24. — B. Lewis et von Elbe : *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, 57, p. 612.
25. — Johnston et Dawson : *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, 55, p. 2.744.
26. — B. Lewis et von Elbe : *J. Chem. Phys.*, 1935, 3, p. 63.
27. — Rossini : *Bure Stand. J. Res.*, 1931, 6, p. 1.
28. — Senftleben et Rehren : *Z. Phys.*, 1926, 37, p. 529.
29. — Wood : 1927, 4, p. 479.
30. — Gaviola et Wood : *Phis. Mag. J.*, 1928, 6, p. 1.191.
31. — Riechemeier, Senftleben et Pastorff : *Ann. Phys.*, 1934 (5), 19, p. 202.
32. — Cousins : *Z. Phys. Chem. B.*, 1929, 4, p. 441.
33. — Linder : *Phys. Rev.*, 1931, 38, p. 679.
34. — Toriyama et Shinohama : *Nature*, 1933, 132, p. 240.
35. — Carter et Campbell : *Trans. Far.*, 1932, 28, p. 479, 635.
36. — Urey et Lavin : *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, 51, p. 3, 290.
37. — Lavin et Stewart : *Nature* 1929, 123, p. 607; *Proc. Nat. Acad. Sc. Wash.*, 1929, 15, p. 829.
38. — Lavin et Jackson : *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, 53, p. 3, 189, 383.
39. — Taylor et Lavin : *J. Am. Chem.*, 1930, 52, p. 1.910.
40. — Bonhoeffer et Pearson : *Z. Phys. Chem.*, 1931 (B), 14, p. 1.
41. — Welley : *Trans. Far. Soc.*, 1934, 30, p. 230.
42. — Smyth et Mueller : *Phys. Rev.*, 1933, 43, p. 116.
43. — Dixon et Steiner : *Z. Phys. Chem.*, 1932, (B) 117, p. 327.
44. — Frankenburger et Klinkhardt : *Z. Phys. Chem. B*; 1932, 15, p. 421.
45. — Harteck : *Trans. Far. Soc.*, 1934, 30, p. 134.
46. — Geib et Harteck : *Phys. Rev.* 1934, (A) 170, p. 1.
47. — Stucken : *Z. Phys.*, 1924, 30, p. 27.
48. — Oldenberg : *J. Chem. Phys.*, 1935, 3, p. 266.
49. — Frost et Oldenberg : *Phys. Rev.*, 1935, 47, p. 788, 1934, 46, p. 210.
50. — Frost et Oldenberg : *J. Chem. Phys.*, 1934, 2, p. 713.
50 *bis.* — Kondratjew et Ziskin : *Acta Phys. Chim.*, *U. R. S. S.*, 1936, 5, 301-324.
51. — Bonhoeffer : *Z. Phys. Chem.*, 1925, (A) 116, p. 391.
52. — Bonhoeffer : *Trans. Far.*, 1934, 30, p. 139 (discussion du mémoire de Harteck).
53. — Bates et Taylor : *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, 49, p. 2438.
54. — Bates et Salley : *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, 55, p. 110.
55. — Rodebush et Wahl : *J. Chem. Phys.*, 1933, I, p. 696. *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, 55, p. 1742.
56. — Guenthert et Von Elbe : *J. Am. Soc.*, 1933, 55, p. 62.
57. — Stoddart : *Phy. Mag.*, 1934, 18, p. 409.
58. — Frost et Oldenberg : *J. Chem. Phys.*, 1936, 4, p. 648 et 781.
59. — Rodebush et Campbell : *J. Chem. Phys.*, 1936, 4, p. 293.
60. — Geib : *J. Chem. Phys.*, 1936, 4, p. 391.
61. — Brewer et Westhaver : *J. Phys. Chem.*, 1930, 34, p. 2343.
62. — Geib et Harteck : *Ber.*, 1932, 65, p. 1551.
63. — Geib : *Z. Phys Chem.*, 1934, (A) 169, p. 161.
64. Johnston et Dawson : 1933, *Phys. Rev.*, 44, p. 1031.
65. — Clark et Rodebush : *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, p. 228.
66. — Goodeve et Stein : *Trans. Far. Soc.*, 1931, 27, p. 393.
67. — Terenin et Neujmin : *J. Chem. Phys.*, 1935, 3, p. 436; *Nature*, 1934, 134, p. 255.
68. — Dhar et Atma Ram : *Ind. Chem. Soc.*, 1933, 10, p. 161; *Trans. Far. Soc.*, 1934, 30, 142.
69. — Dhar : *Nature*, 1932, 130, p. 313.
70. — Audubert et Lebrun : *C. R.*, 1934, 198, p. 729.
71. — Wansbrough et Jones : *Z. Phys. Chem.*, (B), 1932, 18, p. 124.
72. — Lozier : *Phys. Rev.*, 1930. 36, p. 1417.
73. — Kurt, Wohl et Magat : *Z. Phys. Chem.*, 1932 (B) 19, p. 117.

74. — MECKE : *Trans. Far. Soc.*, 1934, 30, p. 200.
75. — BATES : *Z. Phys. Ch.*, 1931, B. 19, p. 202, 329.
76. — BIRGE et SPONER : *Phys. Rev.*, 1928, 28, p. 259.
77. — V. HENRI : *Cours de Chimie Physique*, 1933, 2, p. 162.
78. — HARKINS et JACKSON : *J. Chem. Phys.*, 1933, 1, p. 37.
79. — UREY, DANSEY et RICE : *J. Am. Soc.*, 1929, 51, p. 1371.
80. — KONDRATIEV et LAURIS : *J. Phys. Chem. U.R.S.S.*, 1934, 5, p. 1411.
81. — KAUFMANN : Bericht, 1932, 65, p. 179.
82. — KONDRATIEV : *Proc. of the Cong. of Chem. Kin.*, 1930 (Leningrad).
83. — JACK : *Proc. Roy. Soc.*, 1928 (A), 118, p. 647 (A), 120, p. 222.
84. — DUNKEL : *Z. Phys. Chem.*, 7, p. 98.
85. — MAYA et KACZYNSKA : *Z. Phys.*, 1931, 67, p. 601.
86. — ALMY : *Phys. Rev.*, 1930, 35, p. 1495, 1935, 38, p. 1916.
87. — SHAW : *Astr. J.*, 1932, 202, p. 76.
88. — CHAMBERLAIN et CUTTER : *Phys. Rev.*, 1933, 43, p. 771.
89. — MROZOWSKI : *Acta. Phys' Polon.*, 1933, 2, p. 235.
90. — JONSTON et DAWSON : *Phys. Rev.*, 1933, 43, p. 374, 580. *Naturwissen*, 21, p. 695.
91. — TUTOMA TANAKA : *Proc. Phys. Math. Soc. Jap.*, 1933 (3), 15, p. 195 et 272 (3), 16, p. 365.
92. — RIBAUD : *J. Phys. Rad.*, 1935, 6, p. 55.
93. — WEISS : *Trans. Farad. Soc.*, 1935, 31, p. 966.
94. — LEDERLÉ : *Z. Phys. Chem. B.*, 1932, 17, p. 262.
95. — KUHN : *Z. Phys. Chem. B*, 1932, 19, p. 217.
96. — HARTECK et KOPSCH : *Z. Electroch.*, 1930, 36, p. 714.
97. — WOHL et VON ELBE : *Z. Phys. Chem. B.*, 1929, 5, p. 241.
98. — DAVID et LEAH : *Phil. Mag. J. Sc.*, 1934, 18, p. 307.
99. — TAWADA et GARNER : *Nature*, 1928, 122, p. 879.
100. — REINGOLD : *Chal. Ind.*, 1935, 16, p. 275 et 463.
101. — MECKE : *Z. Phys. Chem. B*, 1930, 7, p. 123.
102. — HABER et OPPENHEIM : *Z. Phys. Chem. B*, 1932, 16, p. 458.
103. — BODENSTEIN et SCHENK : *Z. Phys. Chem. B.* 1933, 20, p. 428.

EXPOSÉ SYSTÉMATIQUE DE LA PREMIÈRE THÉORIE ATOMIQUE DE BOHR

Remarque préliminaire.

C'est en 1913 que Bohr élabora sa première théorie de la structure atomique. Plus tard, en 1921, il l'a élargie et considérablement modifiée, et a appliqué cette deuxième théorie au système périodiques des éléments chimiques. Dans les lignes qui suivent nous nous bornerons à exposer les propositions fondamentales de la première théorie de Bohr, d'abord parce que cette théorie a été le point de départ des recherches ultérieures sur la structure atomique, ensuite parce qu'elle conservera toujours une importance philosophique et historique en tant que premier essai d'application de la théorie des quanta de Planck au modèle atomique de Rutherford.

L'exposé sera divisé en trois sections. Dans la première se trouvent les postulats qui sont à la base de la théorie; dans la deuxième on trouvera une démonstration simplifiée de ses théorèmes et formules fondamentaux; dans la troisième ces formules sont appliquées aux spectres de l'hydrogène et de l'hélium ionisé.

I

Postulats.

1. *Sur leurs orbites stationnaires autour du noyau atomique les électrons ne rayonnent et n'absorbent pas de l'énergie;*

2. *L'énergie est rayonnée par un électron quand il passe d'une orbite stationnaire plus éloignée à une orbite stationnaire plus proche du noyau, et absorbée, quand il passe d'une orbite plus proche à une orbite plus éloignée;*

3. *Ce rayonnement et cette absorption de l'énergie s'effectuent par des bonds discontinus, par quanta;*

4. *La quantité de l'énergie ainsi rayonnée ou absorbée par un électron est proportionnelle à la fréquence de la raie correspondante et égale au produit de cette fréquence* ν *par la constante de Planck* (*c'est-à-dire* $\Delta E = \nu h$);

5. *Les orbites stationnaires des électrons autour du noyau sont circulaires ; et*

6. *Le produit de la quantité de mouvement d'un électron par la périphérie de son orbite circulaire est égale à un multiple entier de la constante de Planck* (*c'est-à-dire* $mv. 2\pi\alpha_n = hn$) [1].

II

Théorèmes et formules.

1. *L'énergie cinétique d'un électron sur son orbite stationnaire circulaire correspondant au nombre entier* n *est égale à* $\frac{Ne^2}{2\alpha_n}$.

Preuve. — D'après le théorème de l'égalité des forces centrifuge et centripète on aura (l'attraction électrostatique étant $\frac{Ne.e}{\alpha^2_n}$, où N désigne le nom-

1. On trouve dans les premiers articles de Bohr (comp. littérature n° 1, p. 5, 69, 103) à côté du sixième postulat un autre postulat plus simple formulé par lui comme il suit : *l'énergie cinétique de l'électron sur son orbite stationnaire est un multiple entier de la moitié du produit du nombre de ses révolutions dans une seconde par la constante de Planck* (*c'est-à-dire* : $\Sigma_{cin} = \frac{\omega_n h}{2} \cdot n$). Mais pour plusieurs raisons nous avons préféré le postulat ci-dessus.

bre atomique, e la charge électrique élémentaire et α_n le rayon de l'orbite) :

$$\frac{mv^2}{\alpha_n} = \frac{Ne^2}{\alpha_n^2},$$

d'où :

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{Ne^2}{2\alpha_n}.$$

2. Le produit du carré de nombre (ω_n) *des révolutions dans une seconde d'un électron sur son orbite stationnaire par le cube du rayon* (α_n) *de cette orbite est une quantité constante et égale à* $\frac{Ne^2}{4\pi^2 m}$.

Preuve. — On aura d'une part, d'après le théorème précédent :

$$mv^2 = \frac{Ne^2}{\alpha_n},$$

et on aura, si l'on désigne par T la période de révolution de l'électron, d'autre part :

$$\omega_n = \frac{1}{T},$$

d'où :

$$v = \frac{2\pi\alpha_n}{T} = 2\pi\alpha_n\omega_n,$$

$$mv^2 = m.4\pi^2\alpha_n^2\omega_n^2,$$

$$m.4\pi^2\alpha_n^2\omega_n^2 = \frac{Ne^2}{\alpha_n},$$

et enfin :

$$\omega_n^2\alpha_n^3 = \frac{Ne^2}{4\pi^2 m}.$$

Remarque. — Cette formule correspond à la troisième loi de Kepler pour le mouvement planétaire $n^2 a^3 =$ const. (ou n désigne le mouvement diurne moyen d'une planète exprimé convenablement et a le demi grand axe de l'orbite elliptique).

3. Les rayons des orbites stationnaires d'un électron sont entre eux comme les carrés des nombres entiers correspondants.

Preuve. — D'après la formule

$$v = 2\pi\alpha_n\omega_n$$

on aura :

$$mv = 2\pi\alpha_n\omega_n m$$

et, en appliquant le sixième postulat :

$$4\pi^2\alpha_n^2\omega_n m = nh,$$

d'où :

$$\omega_n = \frac{nh}{4\pi^2\alpha_n^2 m}.$$

En portant cette valeur de ω_n dans la formule :

$$\omega_n^2\alpha_n^3 = \frac{Ne^2}{4\pi^2 m}$$

on aura :

$$\frac{n^2h^2}{4\pi^2\alpha_n m} = Ne^2,$$

d'où :

$$\alpha_n = \frac{n^2h^2}{4\pi^2 mNe^2}.$$

On aura donc pour les rayons α_n et α_n' de deux orbites stationnaires la proportion :

$$\alpha_n : \alpha_n' = n^2 : n'^2$$

(comp. fig. 1, où les rayons des orbites $n=1$, $n=2$, $n=3$ correspondent aux carrés 1^2, 2^2, 3^2).

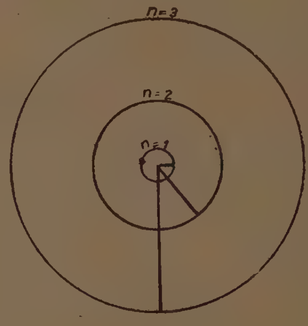


Fig. 1.

4. Le nombre (ω_n) *des révolutions dans une seconde d'un électron sur son orbite stationnaire correspondant au nombre entier* n *est inversement proportionnel au cube du nombre* n.

Preuve. — En portant la valeur :

$$\alpha_n = \frac{n^2h^2}{4\pi^2 mNe^2}$$

dans la formule :

$$\omega_n = \frac{nh}{4\pi^2\alpha_n^2 m}$$

on obtient la formule :

$$\omega_n = \frac{4\pi^2 mN^2e^4}{n^3h^3},$$

d'où le théorème $\left(\frac{4\pi^2 mN^2e^4}{h^3}\right.$ étant une quantité constante).

5. L'énergie cinétique de l'électron sur son orbite stationnaire correspondant au nombre entier n *est inversement proportionnelle au carré du nombre* n.

Preuve. — En portant la valeur :

$$\alpha_n = \frac{n^2h^2}{4\pi^2 mNe^2}$$

dans la formule (du premier théorème) :

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{Ne^2}{2\alpha_n}.$$

on obtient la formule :

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{2\pi^2 m N e^4}{n^2 h^2},$$

d'où le théorème $\left(\frac{2\pi^2 m N e^4}{h^2}\right.$ étant une quantité constante).

6. *L'énergie totale de l'électron sur son orbite stationnaire correspondant au nombre entier* n *est égale à l'expression* $\frac{Ne^2}{\alpha_1} - \frac{Ne^2}{2\alpha_n}$.

Preuve. — Si l'on désigne par E_n l'énergie totale d'un électron sur son orbite stationnaire correspondant au nombre entier n (c'est-à-dire si

$$E_n = E_{cin} + E_{pot})$$

on aura :

$$E_{cin} = \frac{mv^2}{2} = \frac{Ne^2}{2\alpha_n}$$

(d'après le premier théorème),

$$E_{pot} = \frac{Ne^2}{\alpha_1} - \frac{Ne^2}{\alpha_n}$$

(d'après la définition de l'énergie potentielle), et par conséquent :

$$E_n = E_{cin} + E_{pot} = \frac{Ne^2}{\alpha_1} - \frac{Ne^2}{2\alpha_n}$$

7. *La fréquence* (ν) *de la raie produite par le passage d'un électron de l'orbite plus éloignée correspondant au nombre entier* n *à l'orbite plus rapprochée correspondant au nombre entier* n' *est égale à l'expression*

$$\frac{2\pi^2 m N^2 e^4}{h^3}\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right).$$

Preuve. — L'énergie totale de l'électron sur l'orbite n sera d'après le théorème précédent :

$$E_n = \frac{Ne^2}{\alpha_1} - \frac{Ne^2}{2\alpha_n},$$

et son énergie totale sur l'orbite n' :

$$E_n' = \frac{Ne^2}{\alpha_1} - \frac{Ne^2}{2\alpha_n'}.$$

Comme nous avons d'une part (d'après le premier théorème et la formule du cinquième théorème) :

$$\frac{Ne^2}{2\alpha_n} = \frac{2\pi^2 m N^2 e^4}{n^2 h^2}$$

et d'autre part (d'après le quatrième postulat) :

$$E_n - E_n' = h\nu,$$

on aura :

$$\nu = \frac{E_n - E_n'}{h} = \frac{2\pi^2 m N^2 e^4}{h^3}\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

III

Application aux spectres.

1. *Le spectre de l'hydrogène et les constantes* R *et* K.

Comme l'avait montré pour la première fois Balmer en 1885 (comp. littérature nº 5), toutes les lignes de spectre visible de l'hydrogène peuvent être représentées par la formule :

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2}\right),$$

où λ désigne la longueur d'onde, n un nombre entier > 2 ($n = 3, 4, 5,\ldots$) et R une quantité constante (constante de Rydberg), dont la valeur numérique est égale à 109.675 [2]).

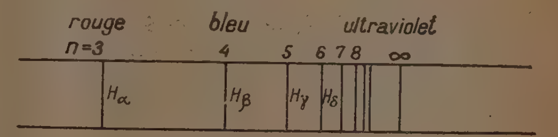


Fig. 2.

Comme (d'après la formule bien connue $c = \lambda\nu$, où c désigne la vitesse de la lumière et ν la fréquence de la raie)

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c},$$

en portant cette valeur dans la formule précédente on aura :

$$\nu = Rc\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2}\right),$$

ou, en faisant $Rc = K$:

$$\nu = K\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2}\right).$$

Si nous comparons maintenant cette dernière formule avec la formule du septième théorème :

$$\nu = \frac{2\pi^2 m N^2 e^4}{h^3}\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right),$$

2. La formule de Balmer lui-même (comp. loc. it., p. 81 et 86) est différente de la formule ci-dessus et possède la forme suivante :

$$\lambda = H\frac{n^2}{n^2 - 2^2},$$

où H désigne la longueur d'onde de la ligne terminale du spectre visible de l'hydrogène située dans sa région ultraviolette (comp. Fig. 2), dont la valeur numérique est égale à 3645, 6 $\frac{cm}{10^8}$. On passe facilement de cette formule à l autre en l'écrivant sous la forme :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{4}{H}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right),$$

d'où l'on voit que $R = \frac{4}{H}$ et $H = \frac{4}{R}$.

on voit immédiatement qu'elle en représente un cas spécial pour $n' = 2$ et $\frac{2\pi^2 me^4}{h^3} = K$ (N étant pour l'hydrogène $= 1$). Par conséquent la constante K doit être calculable d'après cette dernière expression, si la formule de Bohr représente vraiment l'explication théorique de la formule empirique de Balmer.

Ceci est confirmé par l'expérience. En y portant les valeurs $e = 4{,}77.10^{-10}$ (unités électrostatiques), $m = 9.\ 10^{-28}$ (grammes) et $h = 6{,}55.\ 10^{-27}$ (ergs-secondes), l'expression $\frac{2\pi^2 me^4}{h^3}$ devient égale à 329.10^{13}, ce qui est égale à la valeur numérique du produit Rc ($= 109.675.3.10^{10}$ cm.) expérimentalement établie.

D'après la formule de Bohr ainsi confirmée chaque ligne du spectre visible de l'hydrogène correspond à une raie monochromatique produite par la chute de l'électron d'une des orbites stationnaires $n = 3, 4, 5, 6$ etc., à l'orbite correspondant au nombre 2 (comp. fig. 3). Pour $n = \infty$

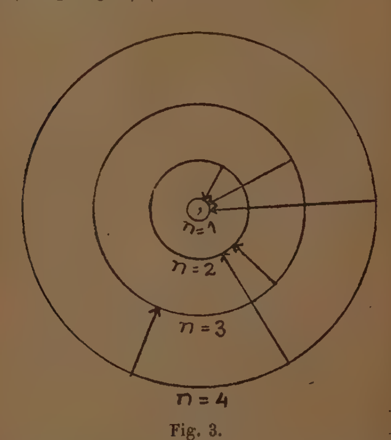


Fig. 3.

on obtient la ligne terminale de ce spectre située dans sa région ultra-violette (fig. 2) et dont la fréquence est égale à $\frac{K}{4}$.

Mais il y a plus. Toutes les lignes possibles du spectre de l'hydrogène seront exprimées par la formule :

$$\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3}\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right).$$

Pour $n' = 1$ on aura la formule :

$$\nu = K\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right),$$

à laquelle correspondent (pour $n = 2, 3, 4...$) les lignes d'une série ultra-violette découverte par Lyman (comp. fig. 3), tandis que à la formule :

$$\nu = K\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

correspondent (pour $n = 4, 5, 6...$) les lignes d'une série infra-rouge découverte par Paschen (comp. fig. 3).

2. Le spectre de l'hélium ionisé et la constante 4 K.

Dans son état normal ou neutre l'atome de l'hélium possède un noyau ayant deux charges élémentaires positives et deux électrons, tandis que l'atome de l'hélium ionisé ne possède qu'un seul électron. On peut donc appliquer à son spectre la formule de Bohr qui, en y mettant $N = 2$, devient :

$$\nu = \frac{8\pi^2 me^4}{h^3}\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

ou :

$$\nu = 4K\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right).$$

Les lignes spectrales correspondant à cette formule pour $n' = 4$ et $n = 5, 6, 7$, ont été constatées par l'astronome Pickering d'abord dans le spectre d'une étoile et attribuées à l'hydrogène. Cette conclusion a été corrigée par Bohr et sa correction ensuite expérimentalement confirmée.

BIBLIOGRAPHIE

1. N. Bohr : Abhandlungen über Atombau aus den Iahren 1913-1916. Autorisierte deutche Uebersetrung von Dr H. Stintzing. Braunschweig, 1921.

2. N. Bohr : Drei Aufsätze über Spektren und Atombau. Sammbung Vieweg, H. 56. 2-te Aufl. 1924.

3. H. A. Kramers und H. Holst, Das Atom und die Bohrsche Theorie seines Baues. Deutch von F. Arndt. Berlin, 1925.

4. E. Bauer : La théorie de Bohr, la constitution de l'atome et la classification périodique des éléments. Paris, 1922.

5. I. I. Balmer : Notiz über die Spectrallinien des Wasserstoffs. Dans « Annalen der Physik und Chemie », Neue Tolge, Bd. XXV, 1885.

B. Petronievics.

BIBLIOGRAPHIE

ANALYSES ET INDEX

1° Sciences physiques et chimiques.

Actualités Scientifiques et Industrielles. — *Collection Hermann et Cie, Paris,* 1936.

La Collection Hermann, dont les fascicules déjà parus ont rencontré auprès du public une faveur pleinement justifiée, vient de s'enrichir d'un certain nombre de plusieurs publications, que nous pouvons sans crainte recommander à nos lecteurs.

Signalons d'abord, sous les numéros 340, 341 et 342, les trois fascicules relatifs au Congrès International de Physique de 1934. On sait quelle a été l'importance de ce congrès où ont été mises au point la plupart des questions relatives à la Physique nucléaire et à la Physique des corps solides. On doit à l'initiative de M. H. Abraham l'heureuse idée d'avoir voulu donner au public français un résumé en notre langue des principaux travaux du Congrès, et l'édition de ces exposés a été prise en charge de la façon la plus réussie par la Collection Hermann. Celle-ci a consacré trois fascicules d'un prix très modéré (12, 18 et 18 francs) à la systématisation des travaux du Congrès concernant respectivement les rayons cosmiques, les transmutations et la Physique des corps solides. Les chercheurs de laboratoire trouveront dans ces petits volumes un guide très sûr dans ces trois domaines, qui comptent parmi les plus fructueux de la science moderne.

Mentionnons encore d'autres fascicules intéressants dans la même Collection :

N° 334. — *Spectres de vibration et Structures des molécules, par* M. Radu Titeica *(Bucarest),* 69 *pages. (Prix :* 18 *fr.).*

N° 339. — *Théorie du passage des rayons cosmiques à travers la matière, par* J. Solomon, 64 *pages. (Prix :* 18 *fr.).*

N° 363. — *L'Effet Zeeman dans les spectres de bandes, par* R. Fortrat, 40 *pages. (Prix :* 12 *fr.).*

N° 374. — *La Théorie de l'ion ampholère, par* P. Rumpf. 50 *pages. (Prix :* 10 *fr.).*

Nos 399 et 400. — *Les Ondes hertziennes et la structure moléculaire, par* R. Freymann. *Trois fascicules de* 40 *pages (Prix :* 10 *fr.) et de* 60 *pages ((Prix :* 15 *fr.).*

Léon Bloch.

***

Dupont (G.). — **Cours de Chimie industrielle.**

Tome I : **Généralités. Les Combustibles.** — 1 *vol. in-8° de* 184 *pages,* 118 *figures. (Prix :* 35 *fr.).*

Tome II : **Les Industries minérales.** — 1 *vol, in-8° de* 337 *pages,* 142 *figures. (Prix :* 55 *fr,). Gauthier-Villars.*

Cet ouvrage, facile à lire et à consulter, est destiné aux étudiants de facultés et d'instituts techniques. L'auteur a voulu en faire un prolongement et une illustration du cours de chimie générale, donner des idées générales sur les méthodes industrielles sans trop se spécialiser. Son but est de donner à l'étudiant des connaissances et une formation le mettant à même de s'assimiler toute technique spéciale. La bibliographie reportée aux fins de chapitres permet éventuellement d'approfondir telle ou telle question. La lecture de ce cours doit, d'ailleurs, dans l'esprit de son auteur, faciliter précisément la consultation des revues spécialisées, telles que *Chimie et Industrie.*

Le tome I traite, d'une part, de l'installation de l'usine, d'autre part, des combustibles. L'usine est envisagée successivement et succinctement aux points de vue du capital, de l'organisation du travail, de l'installation de l'usine. L'outillage est étudié d'une façon générale surtout en ce qui concerne les appareils de manutention et de séparation des produits de nature variée dont l'industriel peut avoir à s'occuper.

La partie la plus importante de ce premier volume traite des combustibles. Combustibles naturels ou artificiels, combustibles solides, liquides ou gazeux, et se termine par la description des divers modes de chauffage et par l'étude de la marche des fours à combustibles.

Chaque fois que l'occasion s'en présente, que la question envisagée s'y prête, l'auteur rappelle les points de départ théoriques, le principe des mesures industrielles. Il donne de nombreux et intéressants tableaux comparatifs de données numériques et statistiques. Le livre est riche en applications pratiques des principes de la chimie générale; une foule de problèmes industriels y sont énoncés et résolus au point de vue pratique au cours de l'exposé. Des schémas simplifiés permettent un allégement considérable de la rédaction.

Le tome II étudie successivement les gaz de l'air (chapitre I), l'hydrogène et l'eau (chapitre II), l'azote et les industries dérivées (chapitre III), le soufre et les industries dérivées (chapitre IV), le sel marin et ce qui s'y rattache (chapitre V), les engrais azotés, potassiques, phosphatés, le phosphore et l'acide phosphorique (chapitre VI), les industries dérivées du calcaire et du gypse (chapitre VII), les industries de la silice (chapitre VIII).

Ce livre qui est important par la mise au point des grosses questions industrielles est, de plus, précieux par ses qualités pédagogiques, outil de travail excellent tant pour les étudiants que pour les professeurs de tout ordre soucieux de renouveler leurs connaissances en chimie industrielle.

Nous rendrons compte prochainement du tome III consacré à la métallurgie. L'ouvrage sera enfin complété par un tome IV sur les industries organiques.

Louis Zivy.

***

Feather (N.). — **An Introduction to nuclear Physics** (Introduction à la Physique du noyau). — *1 vol. de 211 pages. Cambridge University Press. Nov.* 1936. (*Prix, relié : 10 sh. 6 p.*).

Cet ouvrage est un exposé à la fois historique et didactique des raisons qui ont amené à la conception actuelle du noyau atomique et de sa structure. Les théories n'y sont indiquées que d'une façon sommaire et sans aucun appareil mathématique. Néanmoins l'auteur nous conduit progressivement, en s'appuyant toujours sur les faits expérimentaux, de l'image classique du noyau atomique (atome de Rutherford) à l'image plus complexe et moins intuitive qui est fondée sur la mécanique ondulatoire (atome de Heisenberg, Fermi, etc.). Une Première Partie, qui est surtout une Introduction historique, montre l'insuffisance du point de vue classique ou macroscopique pour traiter les problèmes de Physique nucléaire, et la nécessité de recourir à une structure particulière si l'on veut rendre compte des phénomènes de diffusion et de désintégration. La Partie II traite des noyaux stables, elle indique les méthodes convenables pour la détermination des masses nucléaires, et des moments nucléaires (moments de dipole et quadrupole). Dans une IIIe Partie, M. Freather aborde l'étude des noyaux instables; il traite de la radio-activité avec émission de rayons α et β, ou encore avec émission de quanta (rayons γ). Les électrons positifs produits par les radioéléments artificiels ainsi que les électrons positifs d'origine secondaire forment l'objet de deux paragraphes spéciaux. La IVe Partie de l'ouvrage, qui correspond aux découvertes les plus récentes et semble la plus importante comme guide pour le chercheur, décrit d'abord les phénomènes de la radio-activité artificielle produits par bombardement à l'aide des rayons α. L'auteur s'occupe ensuite des transformations produites par le choc des neutrons, ou encore par le choc des protons et des deutérons animés de grandes vitesses. Quelques indications sont données sur les effets de nature photo-électrique produits par les rayons γ. L'ensemble des problèmes actuellement à l'étude en Physique nucléaire se trouve de la sorte clairement coordonné, et l'on met bien en évidence les rapports très étroits qui existent entre eux. L'état actuel de la question ressort très nettement de l'exposé de M. Faether, et la lecture de son livre sera d'un grand profit à tous ceux qui suivent de près l'évolution de la Physique du noyau.

Léon Bloch.

2° Sciences naturelles.

Dognon (A.), professeur agrégé de physique à la Faculté de Médecine de Paris, et **Biancani** (E. et H.), directeurs de la Revue de Physiothérapie. — **Ultra-sons et biologie**, 1 *vol. de* 80 *p.* (Collection des Actualités radiobiologiques. *Gauthier-Villars, édit., Paris,* 1937.

Un système matériel peut rayonner de l'énergie sous la forme d'un mouvement périodique qui se propage autour de lui en formant des ondes de longueur déterminée; les vibrations élastiques transmises par un milieu solide, liquide ou gazeux donnent à l'oreille, dans des conditions très limitées de fréquence et d'amplitude, l'impression sonore. Si la fréquence augmente, le son devient de plus en plus aigu, et cesse d'être perçu; ce sont ces vibrations qui constituent les ultra-sons. Les auteurs décrivent les dispositifs expérimentaux qu'ils ont utilisés; la partie capitale est un générateur qui est une lame de quartz piézo-électrique; la vibration est transmise à un bain liquide et détermine des effets physiques (élévation rapide de température), chimiques (déflagration d'explosifs, dégagement de bulles gazeuses ou phénomène de cavitation), physico-chimiques (dispersion mécanique dans un système colloïdal). Les ultra-sons ont des effets biologiques extraordinaires : mouvements tourbillonnaires violents dans une goutte d'eau riche en Infusoires, brassage et remaniement protoplasmique qui ne tuent pas la cellule. Des organismes, tels qu'une cellule hépatique isolée, un Dytique à épaisse cuticule, restent absolument indifférents, tandis que des animaux de petite taille (Daphnies, Vers, têtards et Batraciens adultes, Epinoches, Vérons) présentent une très vive réaction : si l'intensité des vibrations atteint un certain seuil, ils explosent littéralement; des têtards meurent rapidement, les muscles striés étant déchiquetés; des Poissons sont paralysés pendant un temps variable. C'est la naissance d'une bulle de cavitation qui est le point de départ d'une onde de compression, responsable de l'éclatement cellulaire, comparable à un sous-marin au voisinage duquel éclate une torpille. Lorsque les ultra-sons seront mieux connus, il est très possible qu'on puisse les utiliser en médecine et en biologie, de même que l'on a utilisé les rayons X; il se peut que les Insectes communiquent entre eux par des vibrations ultra-sonores.

L. Cuénot,
Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy.

***

Galonier (Dr Serge). — **Essai sur l'existence d'un stade élémentaire primitif et fondamental de la matière dite vivante : l'archobe.** — 1 *vol. de* 111 *p.* (Thèse de Médecine de la Faculté de Montpellier). *Les Presses Universitaires de France,* 1936.

L'auteur prévient, dès le début, qu'il n'a voulu émettre qu'une théorie, vue de l'esprit qui demandera de nombreuses vérifications. L'archobe est une particule dont les dimensions sont de l'ordre du millionième de millimètre, identique à un infra-microbe; les groupements d'archobes donnent différents états d'équilibre qui sont la bactérie, le protozoaire, ou la cellule-œuf; les gènes des chromosomes sont des groupements archobiens. Les variations mutatives des archobes donnent des combinaisons indéfiniment différentes, qui sont autant

d'espèces. Les archobes ont pu se former dans les conditions très spéciales des zones entourant une éruption volcanique sous-marine. Enfin le cancer serait dû à des formes filtrantes, c'est-à-dire à des groupements d'archobes échappés d'une cellule. L'auteur a une imagination débordante, et se flatte d'avoir concilié (?) la théorie fixiste et la théorie transformiste. Il a laissé dans son texte un nombre offensant de fautes d'impression.

L. CUÉNOT,
Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy.

3° Art de l'Ingénieur.

Claudel (J.). — **Aide-Mémoire des Ingénieurs, Architectes, Entrepreneurs de travaux, Agents-voyers, Dessinateurs, etc.** *Partie pratique :* **Formules, Tables et Renseignements usuels,** 13e *édition entièrement refondue par* A. CARNEL. — *1 ouvrage in-8° en 2 tomes de 2.296 pages au total. Dunod, Paris,* 1937. (*Prix, broché :* 95 *fr.*).

On ne peut se défendre d'un certain étonnement admiratif en lisant en tête d'un ouvrage d'environ 2.300 pages qui traite des matières les plus diverses, qu'il a été entièrement refondu par un seul auteur. Un tel travail suppose, pour donner des résultats satisfaisants, un effort qui nous paraît au-dessus des aptitudes et des connaissances d'un homme, si distingué soit-il.

On peut se demander d'autre part s'il est vraiment indiqué, comme l'écrit M. Carnel dans son avertissement, de *respecter scrupuleusement* en 1937 l'esprit dans lequel a été conçu un ouvrage technique, à caractère pratique, dont la première édition remonte à 1846. Sans nous donner le ridicule de céder au fétichisme du progrès, nous ne partageons pas cette manière de voir pour de multiples raisons.

Nous ne saurions donner ici une analyse détaillée de toutes les parties de l'ouvrage. Nous nous bornerons à noter que les travaux publics, l'architecture et les diverses techniques de l'art de bâtir y font l'objet de développements particulièrement abondants, par rapport à la construction mécanique et à la physique industrielle.

Nous ne voyons pas d'inconvénient au maintien de l'indication des prix de certains produits ou services en 1914, sous réserve qu'on n'omette pas de fournir les prix correspondants à l'époque actuelle qui présentent seuls un intérêt pratique.

L'examen détaillé de quelques chapitres nous a conduit à diverses observations importantes telles que la suivante, donnée à titre d'exemple : les renseignements consacrés à la traction à vapeur sont loin d'être à jour; on regrette, en particulier, de voir mentionnées comme modernes des machines construites avant la guerre, alors que la locomotive a subi, au cours de ces dernières années, une évolution très prononcée grâce à un ensemble de travaux et d'essais particulièrement remarquables.

En résumé, et bien que nous ne soyons pas en mesure de la comparer avec les précédentes, nous n'avons pas l'impression que cette nouvelle édition de l'*Aide-Mémoire de Claudel* ait fait, dans toutes ses parties, l'objet d'une refonte aussi complète que paraît l'indiquer son titre.

Ph. TONGAS.

***

Fabrègue (Emile), — **Traité pratique de chauffage et ventilation.** *T. II.* — *1 vol. de 444 pages, 457 fig. 50 tables numériques. Librairie de l'*Enseignement technique, *Paris*, 1936. (*Prix, broché :* 90 *fr.*).

Nous avons déjà fait connaître à nos lecteurs le tome I du Traité de Chauffage et Ventilation de M. Fabrègue, et insisté sur les grands mérites de cet ouvrage, qui constitue un exposé complet de tous les systèmes connus de chauffage et de toutes les applications de la manutention et du traitement de l'air. Le tome II ne le cède en rien à son aîné comme intérêt et comme richesse de documentation. A certains égards il sera même plus apprécié, car il se tient au contact immédiat de la pratique et se préoccupe essentiellement des moyens de réalisation. La description des différents matériels de chauffage domestique fait l'objet du chapitre I, qui contient une foule de détails utiles sur les chaudières, tuyauteries, raccords, robinetteries, appareils de réglage et de sécurité. Le chapitre II traite des matériels de manutention et de traitement de l'air (aérateurs, aspirateurs, ventilateurs, machines frigorifiques, machines filtrantes, ozonateurs, etc.). Les chapitres qui suivent sont destinés à servir de guide à l'étude et à l'exécution des travaux (projets, devis, métré, etc.), qu'il s'agisse soit d'installations neuves, soit de l'entretien d'installations existantes. L'outillage de montage est décrit en détail d'une façon très claire et très instructive. Les derniers chapitres de l'ouvrage, qui ne seront pas les moins appréciés du praticien, concernent les questions juridiques et professionnelles avec textes administratifs à l'appui. Enfin l'auteur termine par des modèles d'applications numériques et l'indication des méthodes de calcul les plus commodes. Des tables et graphiques divers permettent au lecteur d'étendre ces exemples aux principaux cas qui peuvent se présenter dans la pratique. Au cours de cet exposé on sent que M. Fabrègue parle avec une rare compétence d'un sujet qu'il domine complètement. La lecture de son livre est suggestive pour l'ingénieur, pour le technicien et aussi pour le grand public. Nous estimons que ce bel ouvrage est appelé à rendre des services dans les milieux les plus étendus et le recommandons sans crainte aux lecteurs avertis de la Revue.

E. BLOCH.

ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

DE LA FRANCE ET DE L'ÉTRANGER

ACADEMIE DES SCIENCES DE PARIS

Séance du 26 Octobre 1937 (suite).

3° Sciences naturelles. — MM. **Paul Riou, Gérard Delorme** et **Hormisdas Gamelin** : *De la répartition du manganèse et du fer dans les conifères de la province de Québec.* Toutes les parties des conifères contiennent du manganèse, sauf dans le bois de cœur du cèdre. Les espèces qui en contiennent le plus croissent dans des régions humides et acides. Le cèdre, espèce très pauvre en manganèse, croît très bien dans un sol calcaire. Ce sont les feuilles qui, dans toutes les espèces, ont la teneur en manganèse la plus élevée. Il existe un antagonisme marqué entre les teneurs en fer et en manganèse dans certaines limites de concentrations. Une variation dans la teneur en manganèse produit une variation en sens inverse dans la teneur en fer. Il y a un rapport marqué entre la teneur en manganèse des différents conifères et leur association en forêt. — M. **Aurélio Quintanilha** : *Contribution à l'étude génétique du Phénomène de Buller.* — M. **Jules Alquier** et Mlle **Andrée Michaux** : *Le rapport calcium/phosphore dans le tissu cutané et dans le sang du lapin au cours de la croissance.* Les mesures ont été faites sur des lapins de deux portées différentes. Pour le tissu cutané les rapports Ca/P, à peu près égaux chez les nouveau-nés des deux portées (0,11) se différencient rapidement ; les rapports trouvés à la fin de la croissance sont respectivement égaux à 0,51 et à 0,35. Dans le sang frais le rapport Ca/P diminue depuis la naissance jusqu'à la fin du premier mois. Puis les teneurs en P diminuant, le rapport augmente légèrement jusqu'à la fin de la croissance. Il faut noter la grande harmonie que montre l'ensemble des rapports déterminés chez tous les lapins d'une même portée. Ils semblent réagir comme un seul organisme qui, au cours de la croissance, subit des modifications lentes et progressives de la composition chimique de ses tissus. — M. **Victor Plouvier** : *Recherches sur la stabilisation de quelques plantes à acide cyanhydrique.* Les feuilles de laurier-cerise projetées dans l'alcool bouillant donnent des colatures qui présentent une odeur d'acide cyanhydrique. Il s'agit là d'une hydrolyse partielle de l'amygdonitrileglucoside de ces feuilles au cours de leur stabilisation. Cette hydrolyse ne résulte pas de l'acidité de la colature, elle est d'origine diastasique. Elle est d'autant plus faible que la température est plus élevée. Pour le laurier-cerise les pertes d'acide cyanhydrique varient avec les organes et avec la saison : l'activité diastasique semble atteindre son maximum au printemps dans les jeunes feuilles. Pour doser l'acide cyanhydrique dans une plante il ne suffit donc pas d'effectuer le dosage sur la colature stabilisée ; il faut évaluer la perte au cours de la stabilisation. — MM. **Charles Joyeux** et **Jean-Georges Baer** : *Recherches sur l'évolution des Cestodes des Gallinacés.* — M. **Stéfan Nicolau** : *Sur la genèse des inclusions produites par les ultravirus en général et par le virus herpétique en particulier.* Ces inclusions sont constituées par des infragermes agglutinés, dégénérés et soudés en corpuscules arrondis et éosinophiles. Tout se passe comme si les germes, ayant pullulé et produit de riches colonies intra-cellulaires, se trouvent tout d'un coup dans un milieu qui, ayant changé de qualité, ne se prête plus à leur culture. On peut penser que ce sont les anticorps tissulaires qui changent le milieu cellulaire et qui tendent à empêcher les inframicrobes de pulluler en déterminant la formation des inclusions. — MM. **André Lwoff** et **Hisatake Dusi** : *Le thiazol, facteur de croissance pour les Flagellés* Polytoma caudatum *et* Chilomonas paramæcium. Chez ces deux organismes la possibilité de réaliser la synthèse des constituants de l'aneurine (vitamine B_1) est dissociée : le thiazol seul est nécessaire comme facteur de croissance, la synthèse de la pyrimidine étant effectuée par les Flagellés.

Séance du 3 Novembre 1937

1° Sciences mathématiques. — M. **G. Giraud** : *Sur une nouvelle catégorie d'équations, où figurent des valeurs principales d'intégrales.* — M. **M. Krasner** : *Définition de certains anneaux non commutatifs. Classification des extensions primitives des corps à valuation discrète.* — M. **E. J. Gumbel** : *Généralisation de l'inégalité de Boole.* — M. **H. Cartan** : *Filtres et ultrafiltres.* — M. **E. Vessiot** : *Sur les équations* $F(x, y, z, p, q, r, s, t) = 0$ *qui ont une intégrale générale explicite.* — M. **M. Ghermanescu** : *Sur une classe nouvelle de noyaux de Fredholm.* — M. **J. Leray** : *Sur la résolution du problème de Dirichlet.* — MM. **J. Dufay** et **Ssu Pin Liau** : *Sur les indices de couleur des étoiles* O et B *et l'absorption sélective de la lumière dans l'espace.* L'incertitude actuelle des distances des étoiles O et B entraîne une indétermination considérable du coefficient d'absorption sélective. — M. **G. Claude** : *La recherche des avions perdus en mer.* La perte récente de *l'Antarès* et la longueur des recherches faites pour le retrouver soulignent le fait que l'application du procédé de recherche de l'auteur au moyen de la fluorescéine aurait donné des résultats immédiats.

2° Sciences physiques. — M. **R. Esnault-Pelterie** : *Sur le coefficient de self-inductance d'un solénoïde.* L'auteur propose, pour le calcul de la self-inductance d'un solénoïde de longueur finie, des formules donnant des valeurs qui suivent celles de Nagaoka et Sakuraï avec une erreur presque constamment inférieure au demi-millième. — MM. **J. Cabannes** et **Ch. Bouhet** : *Essai de classification des raies Raman d'un cristal de quartz.* Les expériences des auteurs s'accordent assez bien avec leurs vues théoriques. Ils ont pu classer les 9 raies les plus intenses en : 3 fréquences totalement symétriques (466, 207, 356), 2 fréquences dégénérées du premier type (266, 798), 4 fréquences dégénérées du second type (128, 394, 1163, 696). — MM. **G.** et **J. Reboul** : *Sur des radiations ionisantes de petit quantum émises spontanément par les*

métaux ordinaires. Les métaux ordinaires, comme les substances radio-actives, émettent constamment des radiations ; celles-ci semblent appartenir à des bandes se situant dans la région des rayons X mous. — M. **V. H. Pavlovic** : *Sur un appareillage perfectionné pour l'étude subjective du mélange des couleurs.* — M. **R. Bernard** : *Potentiels d'excitation des niveaux $B^3 \pi$ et $C^3 \pi$ de la molécule d'azote.* La présence d'He ou Ne augmente dans des proportions considérables, et sans effet sélectif marqué, la probabilité d'excitation des différents niveaux de la molécule d'azote. Les niveaux $B^3 \pi$ et $C_3 \pi$ ont des potentiels d'excitation très voisins de 7,5 et 11 volts. — M. **Tien Kiu** : *Remarques sur les plaques sensibilisées au salicylate.* — MM. **Al. Travers** et **R. Diebold** : *Sur l'isolement de la cémentite pure par attaque acide des matériaux ferreux et sur quelques propriétés physiques de ce corps.* Les auteurs ont réussi à isoler Fe^3 C pur par attaque acétique ou dissolution anodique d'une fonte blanche extra-pure, lavage à l'alcool et flottage dans le trichloréthylène, suivi d'un nouveau lavage à l'alcool puis à l'éther anhydre. Son point de Curie est à 210°. — M. **P. Couturier** : *Action des dérivés organomagnésiens mixtes sur quelques amides aromatiques hydroxylées ou alcoxylées.* — M. **P. Mastagli** : *Action réductrice des benzylates alcalins sur les aldéhydes hydratropiques et α-alcoylcinnamiques.* Il y a dégagement d'hydrogène et formation des alcools correspondants. — MM. **G. Dupont** et **Ch. Paquot** : *Sur quelques réactions de l'isoprène et du diméthylbutadiène.* Ici, comme dans le cas du myrcène, l'hydrogénation catalytique par le nickel de Raney se fait sur les doubles liaisons conjuguées, partiellement en 1.4, partiellement en 1.2 (sur la double liaison primaire secondaire dans le cas de l'isoprène). — MM. **G. Bruhat** et **A. Blanc-Lapierre** : *Sur la biréfringence par compression du quartz et sa dispersion dans l'ultraviolet.*

(A suivre.)

SOCIETE DE BIOLOGIE

Séances du mois d'octobre 1937.

M. **A. Lacassagne** : *Sarcomes fusocellulaires apparus chez des Souris longuement traitées par des hormones œstrogènes.* L'auteur signale quatre cas de sarcomes apparus *in situ* au lieu d'injection, et un cas dans la vessie, chez des Souris longuement traitées par des substances œstrogènes (œstrone, équiline, équilénine) et dont la plupart appartenaient à des lignées considérées comme réfractaires au cancer spontané. Une action locale prolongée de l'hormone sur les tissus musculaires et fibreux semble, dans ces cas, à l'origine de la prolifération cellulaire. — M. **A. Lacassagne** : *Sarcomes lymphoïdes apparus chez des Souris longuement traitées par des hormones œstrogènes.* Des sarcomes lymphoïdes ont été observés après traitement prolongé avec des substances œstrogènes, chez des Souris appartenant à des lignées sélectionnées où ce cancer ne se rencontre pas normalement. Le point de départ du néoplasme semble avoir été, le plus souvent, dans le thymus. — M. **A. Lacassagne** : *Tentatives pour modifier, par la progestérone ou par la testostérone, l'apparition des adénocarcinomes mammaires provoqués par l'œstrone chez la Souris.* La testostérone ne modifie pas l'apparition du cancer provoqué par l'œstrone chez les mâles, ni du cancer spontané chez les femelles, du moins aux doses utilisées. — M. **Raoul Lecoq** : *Influence du déséquilibre alimentaire glucidique aigu sur la réserve alcaline du pigeon.* Le déséquilibre alimentaire glucidique aigu obtenu chez le pigeon au moyen d'un régime renfermant 66 p. 100 de galactose additionné de larges doses de levure de bière desséchée, entraîne, dans les derniers jours de l'expérience, une chute de la réserve alcaline d'autant plus accusée que l'animal est plus proche de l'issue fatale. — MM. **R. Messimy** et **J. Finan** : *Les effets chez le singe, de l'ablation des lobes préfrontaux. Modifications de l'activité et du mode réactionnel. Modifications des réflexes, notamment des réflexes de posture. Modifications du système autonome.* Chez six singes mangabey, après ablation bilatérale des lobes dits préfrontaux (zones 9, 10, 11, 12 de Brodmann) les auteurs ont observé les troubles suivants : *a*) modifications de l'activité qui prend un caractère automatique ; b) modifications du mode réactionnel qui traduisent vraisemblablement une exagération de la sensibilité à tous les modes ; *c*) modifications des réflexes tendineux et périostés (notamment des réflexes médians) et des réflexes cutanés ; *d*) exagération des réflexes de posture, pouvant aboutir à une véritable catalepsie ; *e*) modifications du système autonome. — Ces différents troubles peuvent être expliqués par une libération d'activité des centres sous-corticaux. — M. **Miguel Ozorio de Almeida** : *Action du refroidissement brusque de la moelle isolée chez la grenouille européenne.* Les grenouilles sud-américaines et les grenouilles européennes présentent des réactions différentes au refroidissement brusque de la moelle. Les premières ont une attaque épileptiforme avec disparition des réflexes ; les secondes n'ont pas d'attaque et conservent presque toujours les réflexes. Ces différences sont-elles spécifiques ou tiennent-elles à des différences de climat ? — Mme **Vera Dantchakoff** : *Sur les facteurs directs de la pubertas praecox, plus particulièrement sur l'action de l'hormone mâle sur le système nerveux de jeunes poussins.* Un poussin mâle injecté au 4e jour de l'incubation avec de l'hormone mâle possède à son éclosion une crête en pleine croissance, un épididyme relativement énorme et un canal de Wolff très dilaté. A la suite de nouvelles injections, ces organes continuèrent leur croissance. Ce fait indique : 1° qu'un poussin mâle ne possède pas d'hormone mâle à l'état libre, en quantité suffisante pour conditionner le développement de ces organes ; 2° que le développement de ces organes, rapide et intense dans un organisme normal à la puberté, est déclenché et maintenu prématurément par les effets de l'hormone mâle introduite expérimentalement ; 3° que les tissus embryonnaires de la crête et ceux du mésonéphros et du canal de Wolff sont, à un stade précoce, sensibles à l'action de l'hormone mâle qui provoque dans ces tissus des proliférations intenses. — Mme **Véra Dantchakoff** : *Quelques particularités dans les effets des hormones sexuelles sur l'embryon de poulet.* Outre la propriété féminisante que manifeste la folliculine sur le jeune embryon de poulet ce corps pos-

sède la faculté d'accélérer les processus histogénétiques dans un embryon mâle ou femelle : au lieu de vingt à vingt-et-un jour l'incubation d'un embryon folliculinisé ne dure que 19 à 19 jours et demi. Quant aux embryons testostérinisés leur vitalité est toujours très faible et ce fait se manifeste non seulement durant la vie embryonnaire mais, dans le cas où le poussin a eu la chance d'éclore, durant tout le premier mois après l'éclosion. Cette action léthale ou nocive de l'hormone mâle est une conséquence secondaire des processus histogénétiques précipités dans le mésonéphros, organe excréteur, transformé à la suite de la testotérinisation de l'embryon en un organe à sécrétion spéciale. — Mme **Véra Dantchakoff** : *Sur le sort des femelles génétiques du poulet traitées par de l'hormone mâle dès le stade embryonnaire.* L'hormone mâle chez l'Oiseau est impuissante à produire une inversion sexuelle fondamentale de l'ébauche gonadique génétiquement femelle, comme le fait la folliculine par rapport à l'ébauche gonadique génétiquement mâle. Dans la femelle génétique testostérinisée la corrélation de la cellule germinale primordiale avec l'épithélium coelomique correspond à la constitution génétique de l'embryon femelle; une telle corrélation ne peut être rompue par l'introduction de l'hormone hétérologue mâle et l'ébauche gonadique d'un embryon testostérinisé, génétiquement femelle, devient ovaire. — MM. **André Lwoff** et **Luigi Provosoli** : *Caractères physiologiques du Flagellé* Polytoma obtususum. *P. obtusum* est capable d'utiliser, pour sa nutrition carbonée, les acides acétique et butyrique, mais incapable d'utiliser les acides propionique, isobutyrique, valérianique et caproïque. *P. uvella* s. s., au contraire assimile bien les acides acétique, butyrique normal, valérianique et caproïque normal et isocaproïque, et pas du tout les acides propionique, isobutyrique et isovalérianique. — Mme **N. Dobrovolskaïa-Zavadskaïa** : *Efficacité de la sélection en vue de l'élimination des facteurs héréditaires responsables du cancer spontané dans une lignée de Souris (lignée XVII nc).* Une lignée de Souris, dont l'origine remonte à 1928 a été constituée, dans laquelle 16 générations en ligne directe n'ont donné aucun cas de malignité. Ceci montre l'efficacité de la méthode génétique de sélection pour l'élimination, dans une population, des facteurs de la prédisposition cancérigène. — M. **Roger Gautheret** : *Action de l'acide indol-β-acétique sur le développement de plantules et de fragments de plantules de* Phaseolus vulgaris. L'action de l'hétéro-auxine sur des plantules et des fragments de plantules de Haricot est multiple et complexe : 1° elle inhibe le développement de la gemmule et de la radicule; 2° elle provoque la formation de nodosités de la racine et de l'hypocotyle par suite de l'accroissement isodiamétrique des cellules corticales; 3° elle possède un pouvoir rhizogène incontestable et détermine une ramification abondande des racines. — M. **R. J. Gautheret** : *Remarques sur la stérilisation des graines par l'hypochlorite de calcium.* Lorsqu'on stérilise par l'hypochlorite de calcium des graines à téguments ridés, riches en germes de microorganismes, il est avantageux d'opérer sous pression réduite. L'action du vide, favorisant la pénétration de l'antiseptique et augmentant son activité par suite de la formation de gaz naissants, permet d'obtenir une plus forte proportion de graines stériles. — MM. **A. Boivin** et **L. Mesrobeanu** : *Recherches sur les toxines des bacilles dysentériques sur l'identité entre la toxine thermolabile et neurotrope des corps bactériens du bacille de Shiga et l'exotoxine présente dans les filtrats des cultures sur bouillon de la même bactérie.* Tant par ses propriétés physiques que par son comportement chimique et ses propriétés biologiques, la toxine thermolabile des autolysats de bacille de Shiga S et R s'identifie avec l'exotoxine rencontrée dans les filtrats des cultures sur bouillon des mêmes bactéries. Or l'on sait que la toxine thermolabile et neurotrope des autolysats ne représente pas un « artefact » d'autolyse, mais qu'elle préexiste dans les corps bactériens. C'est dire que la matière protéique qui représente l'exotoxine des filtrats apparaît comme un constituant de la cellule bactérienne susceptible de diffuser activement dans le milieu ambiant, au cours sans doute de l'autolyse bactérienne et non pas comme un produit de « fermentation » se formant au sein de ce milieu. — M. **Robert Matthey** : *La formule chromosomiale du Sélacien* : Scylliorhinus catula (*Günther*). La Petite Roussette possède, lors des divisions de maturation, 31 tétrades ou dyades. Des hétérochromosomes, morphologiquement identifiables, ne se rencontrent pas dans cette espèce. — Mlles **Jeanne Lévy** et **Laïa Olszycka** : *Adrénalino-sécrétion et ésérine. Influence de l'ésérine sur l'adrénalino-sécrétion provoquée par quelques ammoniums quaternaires à fonction ester.* L'ésérine intensifie considérablement l'activité adrénalino-sécrétrice de la formyl- et de la propionylcholine, comme elle exagère l'action hypotensive que ces substances exercent lorsqu'elles sont utilisées à faibles doses. Ces actions n'ont lieu que pour des esters de la choline qui subissent *in vitro* sous l'influence des estérases, une hydrolyse très rapide. L'hyperadrénalino-sécrétion constatée dans ces conditions a vraisemblablement pour cause une meilleure utilisation de la dose administrée à la suite de l'inhibition de l'hydrolyse estérasique que ces esters de la choline subissent, chez l'animal normal, dans le sang et les tissus. — Mlles **Jeanne Lévy** et **Denyse Kohler** : *Adrénalino-sécrétion et ésérine. Influence de l'ésérine sur les propriétés excito-ganglionnaires de quelques substances.* L'exagération des propriétés excito-ganglionnaires de certaines substances, nicotine, hordénine, lobéline et J. L. 407, sous l'influence de l'ésérine, permet de supposer que la décharge d'adrénaline provoquée par ces substances est précédée de la libération d'une substance cholinique.

Le Gérant : Gaston Doin.

Sté Gle d'Imp. et d'Ed., 1, rue de la Bertauche, Sens. — 12-37.